

SÉRIE A n° 2072

N° D'ORDRE :

2939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite CORDIER

Ancienne Élève de l'École Normale Supérieure de Sèvres

Agrégée de l'Université

Professeur au Lycée Lamartine

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SOLVATATION DES IONS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Avril 1944 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL *Président.*

DARMOIS

CROZE } *Examineurs.*

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

~~746~~

SÉRIE A N° 2072

N° D'ORDRE :
2939

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Marguerite CORDIER

Ancienne Élève de l'École Normale Supérieure de Sèvres
Agrégée de l'Université
Professeur au Lycée Lamartine

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SOLVATATION DES IONS.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Avril 1944 devant la Commission d'examen

MM. P. PASCAL *Président.*

DARMOIS

GROZE } *Examineurs.*

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

CHARLES PEREZ ...	T Zoologie.	CROZE	T Physique théorique et physique céleste.
P. MONTEL	T Théorie des fonctions.	DUPONT	T Théories chimiques.
L. BLARINGHEM ...	T Botanique.	VALIRON	T Calcul différentiel et calcul intégral.
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	BARRABE	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. MAUGUIN	T Minéralogie.	F. PERRIN	Théories physiques.
A. DENJOY	T Géométrie supérieure.	VAVON	T Analyses et mesures chimiques.
L. LUTAUD	T Géographie physique et géographie dynamique.	G. DARMOIS	T Mathématiques générales
G. BRUHAT	T Physique.	CHATTON	T Biologie maritime.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	AUBEL	Chimie biologique.
A. DEBIERNE	T Electronique et Radio-activité.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
L. DUNOYER	T Chimie physique.	M ^{me} JOLIO-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
M. JAVILLIER	T Chimie biologique.	PLANTEFOL	T Botanique.
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications.	CABANNES	T Recherches physiques.
Ch. JACOB	T Géologie.	GRASSE	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).
P. PASCAL	T Chimie générale.	PRÉVOST	Chimie organique.
M. FRECHET	T Calcul des probabilités et physique mathématique.	BOULIGAND	Mathématique.
E. ESCLANGON	T Astronomie.	CHAUDRON	Chimie.
H. BEGHIN	T Mécanique physique et expérimentale.	WYART	Minéralogie.
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides.	TEISSIER	Zoologie.
PAUTHENIER	T Électrotechnique générale.	MANGENOT	Biologie végétale (P. C. B.).
De BROGLIE	T Théories physiques.	P. AUGER	Physique.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	MONNIER	Physiologie générale.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.	PIVETEAU	Géologie.
COMBES	T Physiologie végétale.	ROCARD	Physique.
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie.	H. CARTAN	Calcul différentiel.
PÈRES	T Mécanique rationnelle.	SCHAEFFER	T Physiologie générale.
HACKSPILL	T Chimie minérale.	LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).
TOUSSAINT	Technique aéronautique.	LERAY	Mécanique théorique des fluides.
M. CURIE	Physique (P. C. B.).	FAVART	Calcul des probabilités et physique mathématique.
G. RIBAUD	T Hautes températures.	COULOMB	T Physique du Globe.
CHAZY	T Mécanique analytique.	M ^{lle} COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
GAULT	T Chimie (P. C. B.).		

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

Dont la tendresse et le doux sourire ont éclairé ma jeunesse.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR E. DARMOIS

En témoignage de respectueuse reconnaissance.



A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SOLVATATION DES IONS

INTRODUCTION

La solubilité d'un solide dans un liquide est un phénomène encore mal connu ; lorsque la solution est en équilibre, il existe des forces solvant — corps dissous — Ces forces peuvent être du type dit de « Van der Waals » : alors, lorsqu'on refroidira la solution, le corps dissous se déposera : on a affaire à une solution idéale. Mais il y a de nombreux cas où le corps dissous en se déposant entraîne du solvant : c'est le cas des hydrates ; ces hydrates préexistent-ils en solution, c'est-à-dire les molécules du corps dissous sont-elles, dans la solution en équilibre stable, « associées », « combinées », « unies » à des molécules de solvant ? Ou, avec plus de précision, puisqu'un corps en solution électrolysable est ionisé, les ions du corps dissous ont-ils fixé des molécules de solvant ? C'est à cette question que le présent travail essaie de répondre dans quelques cas. Les recherches ont été effectuées au Laboratoire d'Enseignement de Physique de la Sorbonne sous la direction de Monsieur le Professeur DARMOIS ; je suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les conseils qu'il m'a donnés, qui m'ont si sûrement guidée et pour l'attention bienveillante qu'il a montrée pour mon travail.

SOMMAIRE

Notre exposé commence par un historique des nombreuses recherches faites depuis WASHBURN sur l'hydratation des ions. Puis nous exposons nos mesures polarimétriques sur l'hydrolyse du molybdotartrate d'Ammonium en solution aqueuse et en solution saline (NaCl) d'où nous calculons une hydratation qui peut atteindre 690 moles d'eau pour 1 mole de sel. Dans les trois chapitres suivants nous calculons la solvation des ions des halogénures alcalins dans différents solvants organiques d'après la détermination des volumes atomiques apparents limites ; cette détermination est d'abord faite d'après les données de la littérature scientifique (solvants : alcools méthylique et éthylique, acétone, acétophénone), puis d'après nos propres mesures de densités, faites à 25°, au 1/10.000 près (solvant : alcool méthylique) ; les nombres trouvés sont de l'ordre de quelques unités ; le principe de la méthode, une partie des résultats numériques et les conclusions que l'on peut tirer de ceux-ci sont donnés dans les deux premiers chapitres ; dans le dernier nous avons donné le reste des résultats numériques et les détails expérimentaux. Nous nous excusons de ce partage des résultats numériques en deux chapitres distincts ; il est dû aux difficultés de l'impression.

HISTORIQUE

Les nombreuses recherches sur la question seront groupées d'après les méthodes employées ; nous les exposerons ainsi brièvement, nous donnerons leurs résultats essentiels et ferons une critique de ces résultats ; le plus grand nombre des recherches porte sur les solutions aqueuses, ce n'est qu'exceptionnellement que le solvant n'est pas l'eau : lorsque ce sera le cas, nous le signalerons.

I. — MOBILITÉ DES IONS

L'étude des cristaux aux rayons X a permis de déterminer les rayons des ions « secs », on trouve ainsi pour les alcalins les nombres suivants :

TABLEAU I

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Bb ⁺	Cs ⁺
0,79	1,0	1,33	1,49	1,67 (Å)

les rayons vont en croissant avec le poids atomique.

Si l'on admet, comme l'a fait LORENZ (1), que la loi de Stokes est applicable aux ions qui se déplacent dans une solution électrolysable, on devrait s'attendre à ce que la « mobilité » des ions décroisse du Li⁺ au Cs⁺. Or les mesures donnent le résultat inverse ; la méthode de HITTORF pour les cations des chlorures à 18° en solutions 0,05-N donne les valeurs suivantes :

TABLEAU II

ClLi	ClNa	ClK	ClRb	ClCs
0,320	0,386	0,496	0,485	0,492

Ces nombres permettent de calculer le rayon de l'ion dans l'électrolyse ; en effet d'après la loi de STOKES $f = 6\pi\eta rv$, mais $f = qh$ et $q = ez$ (f : force agissant sur la particule de rayon r , animée de la vitesse v , q la charge de la particule h le champ électrique, e charge électrique élémentaire, z la valence de l'ion) ; mais $v = \frac{U}{F} \times h$, U étant la mobilité de l'ion, F le Faraday ; en exprimant

toutes les grandeurs dans le système pratique, il vient $r = \frac{0,819}{U\eta} z \text{ Å.}$

Pour l'eau à 25° $\eta = 0,0089$, les rayons trouvés sont, d'après HARTLEY et RAIKES (2) (en Angströms).

TABLEAU III

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
2,30	1,79	1,22	1,17	1,17

ils décroissent quand la masse atomique augmente ; tout se passe comme si l'ion avait annexé des molécules de solvant et cela d'autant plus qu'à l'état « sec » il est plus petit.

a) Méthode de Nernst-Washburn. — C'est la méthode la plus classique ; elle est une des plus sérieuses et repose sur le minimum d'hypothèses. Le principe en fut donné par NERNST en 1900 ; elle fut appliquée pour la première fois par WASHBURN ⁽³⁾ pour HCl, CLi, ClNa, ClK ; ensuite MILLARD ⁽⁴⁾ l'a utilisée pour CsCl ; elle consiste à déterminer les nombres de transport réels des ions en ajoutant à l'électrolyte une petite quantité d'un non-électrolyte (raffinose ou sucre) les variations de concentrations de l'électrolyte et du non-électrolyte aux électrodes indiquent les variations de la quantité de solvant ; on voit ainsi qu'il y a en général transport d'eau de l'anode vers la cathode ; de plus ces déterminations permettent de calculer les nombres de transport réels des ions, nombres qui sont différents de ceux de HITTORF, qui négligeait le transport d'eau ; ces déterminations ont également été faites par la méthode de la surface de séparation mobile.

Le tableau IV donne les résultats des mesures de WASHBURN et MILLARD.

TABLEAU IV

Cl ⁻	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
4 9	1,0 2,0	14 25,3	8,4 16,6	5,4 10,5	4,7 9,9

b) Méthode de Riesenfeld et Reinhold ⁽⁵⁾. — Elle utilise aussi les mesures des nombres de transport réels ; mais les auteurs admettent en outre que pour les ions fortement hydratés, le volume de l'ion est négligeable devant celui de l'eau qui est proportionnel au rayon de l'ion ; si e_1 et e_2 sont les nombres de moles d'eau fixées à l'anion et au cation dont les mobilités sont V_1 et V_2 on a la relation $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^3 = \frac{e_1}{e_2}$; de plus N_c , nombre de transport selon HITTORF varie avec la concentration de la solution et cette variation est linéaire en e ; on déduit de cette étude la valeur de x ; d'où les valeurs suivantes de l'hydratation pour la dilution infinie :

TABLEAU V

H ⁺	OH ⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cl ⁻	So ⁴⁻
0,2	11	68-158	59-71	22	36	21	36

Ces nombres sont supérieurs à ceux donnés par WASHBURN.

c) **Mesure directe de transport d'eau.** — Méthode imaginée par RÉMY ⁽⁶⁾ ; les compartiments anodique et cathodique sont séparés par une membrane de gélatine, ou de parchemin ou de kaolin, qui empêche le reflux de l'eau ; on lit donc directement la quantité d'eau transportée par un Faraday. En tenant compte de l'eau transportée au travers de la membrane par électroosmose, quantité d'ailleurs incertaine, on trouve pour la concentration N les nombres suivants :

TABLEAU VI

Cl ⁻	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	NH ⁴⁺
3	0,9	12,6	7,4	4,1	3,8	4,4

BABOROWSKY ⁽⁷⁾ et ses collaborateurs ont employé la même méthode en pesant les deux compartiments ; leurs nombres sont, pour la concentration N, du même ordre de grandeur que les précédents ; en passant à la concentration 0,1 N l'eau transportée serait 10 fois plus considérable, mais il y a peut-être là influence importante de l'électroosmose.

P. MARCHAND ⁽⁸⁾, au laboratoire de M. DARMOIS, a opéré avec des diaphragmes de parchemin et de collodion et trouvé également des nombres du même ordre de grandeur, à partir de la valeur admise 3,5 pour Cl⁻.

Un travail très intéressant a été fait par J. SWYNGEDAuw ⁽⁹⁾ sur l'électrolyse et l'électroosmose dans la gélatine. Ayant mis au point une méthode d'obtention de gélatine isoélectrique sans cendres, il a étudié le transport d'eau à travers un gel de gélatine contenant des quantités exactement connues de sel ou de base.

Pour les fortes concentrations du gel en gélatine, les hydratations des ions sont du même ordre de grandeur que celles données par les méthodes précédentes : par exemple, pour un gel contenant 250 grammes de gélatine et 0,05 M de chlorure par litre, on trouve 16 H₂O pour K⁺ · 32 pour Na⁺ · 45 pour Li⁺. Mais les hydratations augmentent considérablement quand diminue la concentration en gel : pour 1,7 % de gélatine et 0,0035 M de chlorure par litre, on trouve 1470 H₂O pour K⁺ · 1770 pour Na⁺ · 2560 pour Li⁺. Il semble donc que l'hydratation augmente énormément dans les solutions très étendues.

d) Calcul de Born. — BORN ⁽¹⁰⁾ a étudié l'action du champ électrique de l'ion sur les dipôles du solvant ; il détermine la répartition des axes des dipôles et en conclut qu'une sphère chargée éprouve de la part du liquide dipolaire une résistance donnée par la formule de STOKES, mais où figure un rayon r^x apparent, supérieur au rayon réel r et donné par la formule

$$r^x = r \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r} \right)^3 \right],$$

r_0 étant une grandeur caractéristique ; mais dans le calcul de cette grandeur intervient le moment dipolaire μ du solvant, dont la valeur est certainement affectée par la présence de l'ion ; aussi il y a de grandes discordances entre les valeurs des rayons trouvées par lui et par les autres auteurs.

SCHMICK ⁽¹¹⁾ a repris la question et conclu que, actuellement, la théorie des dipôles ne pouvait pas expliquer la mobilité anormale des ions Li^+ et Na^+ .

M. DARMOIS ⁽¹²⁾ a repris les calculs de SCHMICK et BORN pour le cas de Li^+ et Na^+ ; il en conclut que le mécanisme de BORN s'appliquerait effectivement à ces deux ions, mais ne saurait s'appliquer aux ions K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

e) Mesures dans des solvants non aqueux. — Travaux de WALDEN résumés par ULICH ⁽¹³⁾.

Ces auteurs ont étudié la conductibilité d'un grand nombre de sels dans de nombreux solvants organiques. Les sels choisis possédaient au moins un gros ion tel que l'ion tétraméthylammonium ou l'ion picrate ; ces ions obéissent à la loi de STOKES ; d'autre part, on trouve qu'ils ont le même rayon dans tous les solvants (le produit $\Lambda_\infty \cdot \eta$ de la conductivité moléculaire limite et de la viscosité est constant) : donc leur solvation est nulle.

On mesure Λ_∞ du sel ; on connaît la mobilité du gros ion par la relation $l_1 \eta = \text{const}$, d'où l_2 , mobilité du petit ion $l_2 = \Lambda_\infty - l_1$; les produits $l_2 \eta$ ne sont pas constants : il y a solvation. On calcule le rayon apparent par la loi de STOKES, on le compare aux rayons de l'ion dans les cristaux ; d'où les solvations en solution infiniment diluées.

TABLEAU VII

Solvant	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	I^-
Eau	7	4				
Méthanol	7,5	5,5	4	4	2,5	1
Éthanol	6	4	3,5	4	4	2
Acétone	4	4,5	4	2	0,5	0
Acétonitrile		5	4		2	0

donc il semble que la solvation soit un phénomène très général.

II. — MÉTHODE DES SOLUBILITÉS

Cette méthode ne semble pas devoir donner des renseignements très variables.

a) **Effet de sel.** — Divers auteurs : PHILIP ⁽¹⁴⁾, PHILIP et BRAMLEY ⁽¹⁵⁾, MANCHOT ⁽¹⁶⁾ ont utilisé la variation de la solubilité d'un non-électrolyte par addition d'un sel à la solution ; leurs nombres sont de l'ordre de grandeur de ceux de WASHBURN. Ils supposent que la solubilité est proportionnelle à la quantité d'eau disponible.

GLASSTONE et ses collaborateurs ⁽¹⁷⁾ ont étudié la solubilité de l'aniline et de l'acétate d'éthyle ; si W_0 est le nombre de moles d'eau nécessaires pour dissoudre 1 mole de non-électrolyte, si W est le même nombre en présence de m_g de sel, on définit un nombre d'hydratation $n = \frac{W - W_0}{m}$; n dépend beaucoup de la concentration ; en posant $n_{\infty} = 0$, on trouve, à la dilution infinie, les hydratations suivantes :

TABLEAU VIII

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	So ⁴⁻⁻
17	14	12	10	5	0	26

SUGDEN ⁽¹⁸⁾ pense que les cations seuls sont hydratés ; les anions dépolymériseraient l'eau.

Ph. GROSS ⁽¹⁹⁾ et ses collaborateurs ont déterminé les coefficients de répartition de l'acétone et de l'acide cyanhydrique entre le benzène d'une part, l'eau et les solutions salines d'autre part, la variation de solubilité du non-électrolyte en présence du sel est due à l'influence du non-électrolyte sur la constante diélectrique du solvant (théorie de DEBYE ⁽²⁰⁾ ⁽²¹⁾), s'il y a élévation de la constante diélectrique il y a augmentation de la solubilité.

Il y a eu des mesures du même ordre de RANDALL et FAILEY ⁽²²⁾, avec les nitrates de sodium, potassium, lithium, chlorures de lithium et sodium, sulfates de potassium, magnésium, lanthane. Les renseignements que l'on peut tirer de ces mesures sont assez imprécis, car la théorie de DEBYE ne vaut que pour les concentrations faibles.

b) **Variation de la tension superficielle d'une solution en présence de sel.** — SEITH ⁽²³⁾ compare l'abaissement de tension superficielle produit par une substance capillairement active (méthanol, éthanol, alcools iso-propylique, butylique, amylique) sur l'eau et sur les solutions salines (chlorures de Na, K, Li, Mg, Ba, sulfate de magnésium) ; il se produit un enrichissement superficiel U ; il admet que deux solutions ayant le même U ont la même concentration effective

dans la masse ; il trouve des nombres très grands, par exemple 14 pour ClK , ce qui est impossible dans les solutions très concentrées qu'il utilise.

D'autres mesures ont été faites par FREUNDLICH et SCHNELL ⁽²⁴⁾, mais les résultats ne paraissent pas plus certains.

III. — CHALEUR DE DISSOLUTION

HOLLUTA et WERNER ⁽²⁵⁾ mesurent la chaleur de dissolution de $\text{ClK}(\text{Q})$ dans une solution de NO^3K et la compare à la chaleur de dissolution dans l'eau pure (Q_0) ; ils admettent que la chaleur est proportionnelle à la quantité d'eau disponible ; si s_0 et s sont les solubilités dans l'eau pure et dans la solutions, W_0 et W les quantités totales d'eau, x la quantité d'eau fixée par le sel, leur hypothèse s'exprime par l'égalité $\frac{\text{Q}_0}{\text{Q}} = \frac{\text{W}_0/s_0}{\text{W} - x/s}$; cette hypothèse paraît assez empirique, aussi la méthode ne peut donner de bons renseignements.

IV. — PRESSION OSMOTIQUE. — CRYOSCOPIE. — EBULLIOSCOPIE

a) **Pression osmotique.** — MORSE et FRAZER ⁽²⁶⁾ ont appliqué aux solutions la loi de VAN'T HOFF, $P = \text{CRT}$, C étant la concentration en moles par litre de solvant pris à son maximum de densité (eau) ; l'application de la formule montre une erreur systématique, comme si C était trop faible ; en admettant que p du solvant est fixé par le corps dissous, ils trouvent $6\text{H}_2\text{O}$ fixés sur une mole de sucre.

HUCKEL ⁽²⁷⁾ a fait des recherches dans le même sens.

b) **Pression de vapeur des solutions salines.** — Il y a des travaux de DOLOZALAK ⁽²⁸⁾, FRAZER et ses collaborateurs ⁽²⁹⁾, RANDALL et WHITE ⁽³⁰⁾, mais qui ne permettent aucune conclusion.

c) **Cryoscopie et Ébullioscopie.** — Aux fortes concentrations de sel dans l'eau l'abaissement moléculaire $\Delta\theta$ varie avec la concentration et souvent entre les concentrations 0,5 M et 1 M, présente un minimum. PONSOT ⁽³¹⁾ explique cette anomalie par une fixation d'eau par le corps dissous.

BILTZ a repris cette question ; il trouve des hydratations croissantes dans l'ordre $\text{Cs}^+ \text{Rb}^+ \text{K}^+ \text{NH}_4^+ \text{Na}^+ \text{Li}^+$, ce qui est conforme aux résultats des autres auteurs, et dans l'ordre $\text{Cl}^- \text{Br}^- \text{I}^-$, tandis qu'en général l'hydratation est trouvée décroissante dans cet ordre.

F. BOURION, TUTTLE, ROUYER et M^{lle} HUN ⁽²³⁾ ont étudié des solutions de non-électrolytes dans l'eau et dans les solutions salines, en cherchant empiriquement si une solution saline donnée a une constante ébullioscopique ou cryoscopique k' ; si k est la constante dans l'eau, p et p' les concentrations dans l'eau et dans la solution saline, la concentration réelle dans cette dernière est p'' , l'eau fixée étant x et l'on a la relation $p'' = \frac{100 p'}{100 - x}$ et comme $k'p'' = kp$, il

vient $x = 100 \left[1 - \frac{k}{k'} \right]$.

Ils ont étudié également les variations de poids moléculaire de la résorcine dans l'eau et les solutions salines ; ils trouvent des nombres qui sont de l'ordre de grandeur de ceux de WASHBURN. Mais la méthode ne paraît pas bien sûre ; elle repose sur des suppositions empiriques, et de plus, comme toutes les méthodes de ce groupe, elle revient à appliquer la loi de RAOULT à des concentrations finies, ce qui est incorrect.

V. — MESURES DE FORCES ELECTROMOTRICES

BJERRUM ⁽³³⁾ a calculé l'hydratation à partir de mesures d'activité déduites de mesures de *f. é. m.* ; il admet que l'activité mesurée est celle de l'ion sec ; ses calculs s'expriment par la relation

$$\ln F_a = \ln f_a + \frac{2m - 2}{55,5} c$$

où *f_a* est le coefficient théorique d'activité, *F_a* le coefficient mesuré ou apparent, *c* la molarité, *m* le nombre total de moles d'eau fixées par une mole de sel ; il admet comme loi de variation de *f_a* avec la concentration la relation $\log f_a = -0,3 \sqrt{c}$ et il construit les courbes $\log F_a = f(c)$ pour diverses valeurs de *m*. Il trouve les hydratations : 0 pour K⁺, 2 pour Cl⁻, 8 pour H⁺, ce qui est contraire aux résultats de tous les autres auteurs qui trouvent pour H⁺ une hydratation plus faible que pour les autres cations.

SCHREINER ⁽³⁴⁾ a repris ces mesures et trouvé des résultats analogues.

VI. — METHODES UTILISÉS AU LABORATOIRE DE M. DARMOIS

a) **Mesures d'absorption de la lumière.** — La loi de LAMBERT s'exprime par la relation

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c x,$$

I₀ étant l'intensité de la lumière incidente, *I* celle de la lumière émergente ayant traversé l'épaisseur *x* d'une solution de concentration *c* ; *ε* est une constante qui dépend de la longueur d'onde et de la substance.

TRÉHIN ⁽³⁵⁾ et I. PEYCHÈS ⁽³⁶⁾ ont étudié les absorptions de solutions d'acide chlorhydrique, de chlorures et de tartrates de Na et de K. Ils ont montré que la loi de BEER ne s'applique pas à ces solutions : *ε* varie avec la concentration.

L'absorption augmente nettement avec la dilution et la variation devient rapide au delà de la concentration 1 M/l. ; si l'on extrapole pour la concentration 0,0035 M utilisée par SWYNGEDAUF on trouve $\epsilon > 5,8$; MM. DARMOIS et L. HERMAN ⁽³⁷⁾ ont essayé de rendre compte de cette variation de *ε* en admettant qu'elle est due à l'hydratation croissante de l'ion Cl⁻. Il est probable que l'acte élémentaire d'absorption est l'expulsion d'un électron par quantum absorbé ; le nombre de quanta qui peuvent être arrêtés par l'amas (ion + molécules d'eau) sera proportionnel à la section $\sigma = \pi R^2$ de cet amas ; quand la concentration de HCl varie de 1 M à 0,01 M, *ε* et donc *σ* deviennent 48 fois plus grands, R

devient à peu près 7 fois plus grand et le volume de l'amas 340 fois plus grand ; si l'on admet qu'à la concentration 1 M l'hydratation de Cl^- est 5 H_2O (nombre de WASHBURN), elle serait à la concentration 0,01 M. au moins 1700 H_2O et pour la concentration 0,0035 de SWYNGEDAUF elle dépasserait nettement le nombre indiqué par cet auteur (1.100 H_2O). De plus l'expérience montre que ε est différent pour HCl , ClLi , ClNa ; à la concentration 0,5 M, ε croît dans l'ordre ClLi , ClNa , ClH : ce que l'on peut expliquer ainsi : l'hydratation de l'ion Cl^- dépend de l'ion qui lui est associé ; comme l'hydratation du cation décroît dans l'ordre Li^+ , Na^+ , H^+ , celle de Cl^- croît dans le même ordre.

Il semble donc que la quantité d'eau liée à l'ion augmente beaucoup en solution étendue ; cette eau se déplace avec l'ion (expériences de SWYNGEDAUF), sans altérer sa mobilité.

b) **Stabilité des complexes imparfaits.** — L'étude de réactions où l'eau agit chimiquement peut, par application de la loi d'action de masses, renseigner sur la quantité d'eau disponible, sur la quantité d'eau « libre ». Telles sont les hydrolyses comme celles de Cl^3Sb .

DARMOIS et ses élèves⁽³⁸⁾ ont beaucoup étudié les complexes de BIOT-GERNEZ dont le type est le molybdo-malate d'ammonium $[\text{4M}_6\text{O}^{13}, \text{2C}_4\text{H}_4\text{O}_5] (\text{NH}_4)^4$; le pouvoir rotatoire spécifique de ce corps $[\alpha]$ varie avec la concentration, ce qui prouve que ce corps s'hydrolyse, il est un complexe imparfait, selon la terminologie des auteurs français (URBAIN et SÉNÉCHAL). Or l'addition de sel (par exemple ClK) à ce complexe, modifie son $[\alpha]$; tout se passe comme si la concentration de la solution était augmentée ; en admettant que deux valeurs égales de $[\alpha]$ correspondent à la même dilution réelle on en déduit des nombres d'hydratation : on trouve ainsi 13 H_2O pour 1 mole ClK dans une solution à dilution infinie en sel complexe, ce qui correspond aux nombres de WASHBURN.

JONES⁽³⁹⁾ a étudié par la méthode spectrographique les complexes imparfaits non actifs sur la lumière polarisée : les couleurs des sels Cl^2Ca , Cl^3Co , Br^2Cu subissent de fortes variations quand on leur ajoute en solution aqueuse Cl^2Ca , Cl^3Al , Br^2Ca ; malheureusement le choix des sels ajoutés paraît mauvais, car l'addition des sels augmente la concentration des ions Cl^- ou Br^- qui forment un complexe du type $(\text{Cl}^4\text{Cu})\text{Ca}$; il faudrait ajouter un sel n'ayant avec le premier aucun ion commun.

Nous voyons donc que ces nombreuses recherches n'aboutissent pas à des résultats toujours concordants : WASHBURN, RÉMY, GLASSTONE, BJERRUM, trouvent des valeurs de quelques unités, les nombres de RIESENFELD sont nettement plus grands, et SWYNGEDAUF et M. DARMOIS ont trouvé, en solution très étendues, que l'hydratation pouvait atteindre 1.700 à 2.000 moles d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LORENZ. — *J. physik. Chem.*, 1910, **73**, 252.
- (2) HARTLEY et RAIKES. — *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 395.
- (3) WASHBURN (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 322.

- (4) WASHBURN (E.), et MILLARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 694.
- (5) RIESENFELD et REINHOLD. — *Z. physik Chem.*, 1909, **66**, 672.
- (6) RÉMY. — *Z. physik Chem.*, 1915, **89**, 467 ; 1925 **118**, 161 ; 1926, **124**, 394.
- (7) BABOROWSKY, VELISEK et WAGNER. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 452.
- (8) MARCHAND (P.). — Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1936.
- (9) SWYNGEDAUF (J.). — *Thèse Paris*, 1939.
- (10) BORN. — *Z. f. Physik.*, 1920, **1**, 221.
- (11) SCHMICK. — *Z. f. Physik.*, 1924, **24**, 56.
- (12) DARMOIS (E.). — Travaux non publiés.
- (13) ULICH. — *Hand. u. Jahrbüch. d. chem. Phys.*, Bd. 6/11, 1933.
- (14) PHILIP. — *Trans Faraday Soc.*, 1907, **3**, 1.
- (15) PHILIP et BRAMLEY. — *J. Chem. Soc. London*, 1915, **107**, 377 et 1831.
- (16) MANCHOT. — *Z. anorg. chem.*, 1924, **141**, 45.
- (17) GLASTONE. — *J. Chem. Soc. London*, 1925, **127**, 2660 ; 1926, **128**, 2935 et 2939 ; 1927, **129**, 635.
- (18) SUGDEN. — *J. Chem. Soc. London*, 1926, **128**, 174.
- (19) GROSS (Ph.). — *Monatsch. Chem.*, 1930, **55**, 287 et 329.
- (20) DEBYE (P.). — *Phys. Zeits.*, 1925, **26**, 22.
- (21) DEBYE (P.). — *Z. physik Chem.*, 1927, **130**, 56.
- (22) RANDALL et FAILEY. — *Chem. Rev.*, 1927, **4**, 291.
- (23) SEITH. — *Z. physik Chem.*, 1925, **117**, 257.
- (24) FREUNDLICH et SCHNELL. — *Z. physik Chem.*, 1928, **133**, 151.
- (25) HOLLUTA et WERNER. —
- (26) MORSE et FRAZER. — *Am. Chem. J.*, 1905, **34**, 28 ; 1907, **38**, 212.
- (27) HUCKEL. — *Z. Elektroch.*, 1936, **42**, 753.
- (28) *Deutsch. phys. Ges.*, 1903, **5**, 90.
- (29) FRAZER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 1923.
- (30) RANDALL et WHITE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2.514.
- (31) PONSOT. — Recherches sur les congélations. Gauthier-Villars, 1896.
- (32) BOURION (F.) et TUTTLE (Ch.). — *J. Chim. Phys.*, 1929, **26**, 291-311, C. R. , 1938, 206, 1967.
- (33) BJERRUM. — *Z. Anorg. Chem.*, 1920, **109**, 275.
- (34) SCHREINER. — *Z. physik. Chem.*, 1922, **121**, 321 ; 1924, **135**, 333.
- (35) TRÉHIN. — Thèse Paris, 1935 (*Annales de Physique*).
- (36) PEYCHÈS (I.). — Thèse Paris, 1936 (*Annales de Physique*).
- (37) DARMOIS (E.) et HERMAN (L.). — *Bull. Soc. Fr. de Phys.*, 18 février 1938.
- (38) DARMOIS (E.). — C. R., 1926, **182**, 1211 ; *Bull. Soc. Fr. Phys.*, 20 déc. 1940 ; *Annales de Physique*, 1928, **10**, 70.
- (39) JONES. — *Am. Chem. J.*, 1907-1911.

ÉTUDE DE L'HYDRATATION DES IONS Na^+ ET Cl^-

RÉSUMÉ

Des recherches sur l'hydratation des ions Na^+ et Cl^- ont été faites en étudiant l'hydrolyse du molydotartrate d'Ammonium de formule $[4\text{M}_0\text{O}^3, 2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4 \cdot \text{H}]\text{Am}^4$ [ou pour simplifier $[4\text{M}_0\text{O}^3 \cdot 2\text{TH}]\text{Am}^4$, dans l'eau pure et dans une solution de NaCl ; dans ce second cas, l'hydrolyse est retardée, ce que l'on attribue à une fixation d'eau par les ions Na^+ et Cl^- , les calculs permettent de trouver un nombre d'hydratation, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau fixées par chacun des deux ions.

Principe de la méthode. — Le complexe molybdo-tartrique est imparfait, c'est-à-dire qu'il se décompose en solution et d'autant plus que la solution est plus diluée; l'ion complexe est décomposé par l'eau, probablement d'après la réaction :



On peut suivre sa décomposition au polarimètre; le complexe a en effet un très grand pouvoir rotatoire dextrogyre, tandis que les produits de l'hydrolyse sont pratiquement sans action sur la lumière polarisée; le pouvoir rotatoire du complexe est environ 25 fois plus grand que celui de l'acide tartrique.

Une certaine quantité de complexe est donc préparée, à concentration aussi grande que possible de manière à réaliser des conditions où l'hydrolyse peut être considérée comme négligeable; puis on prépare une série de solutions à concentrations décroissantes; on polarise ces différentes solutions; de la rotation observée on déduit le pouvoir rotatoire spécifique par la formule $[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc}$;

on porte ces valeurs sur un graphique et l'on a ainsi une représentation de la variation du pouvoir rotatoire en fonction de la dilution.

On recommence exactement les mêmes opérations, en présence d'un sel qui fut toujours dans nos mesures le chlorure de sodium; avant d'introduire le complexe dans les ballons d'une série, on y mettait une quantité donnée de NaCl , la même dans tous les ballons, de façon à faire une solution saline de concentration déterminée.

La courbe de $[\alpha]$ avec c , dans ce cas, ne coïncide pas avec la précédente; ceci s'explique par deux causes :

1) Un effet de sel, signalé et étudié par M. DARMOIS, effet qui est peu important au point de vue quantitatif.

2) Une augmentation apparente de la concentration du complexe en présence de sel.

En effet la deuxième courbe, pour les faibles concentrations, se trouve au-dessus de la première ; il y a donc pour une même concentration en complexe, retard à l'hydrolyse dans le 2^e cas. A quoi attribuer ce retard ? Nous l'avons attribué à la fixation d'un certain nombre de molécules d'eau par le NaCl, ces molécules d'eau étant perdues pour l'hydrolyse du complexe : à concentration égale, l'hydrolyse est moins avancée que dans le premier cas ; de la comparaison des deux courbes et de la connaissance des densités des solutions, nous avons déduit des nombres d'hydratation.

Calcul des nombres d'hydratation. — Nous désignerons par les indices (1) et (2) les solutions de complexe seul et les solutions contenant du sel.

On lit sur les courbes les $[\alpha]$ limites, $[\alpha]_{l_1}$ $[\alpha]_{l_2}$, leur différences n'étant jamais très grande (elle n'est due qu'à l'effet de sel).

On choisit alors un taux d'hydrolyse défini par une valeur donnée du rapport $\frac{[\alpha]}{[\alpha]_l}$, et se donnant $[\alpha_1]$ on calcule la valeur $[\alpha_2]$ correspondante de manière que

$$\frac{[\alpha_1]}{[\alpha]_{l_1}} = \frac{[\alpha_2]}{[\alpha]_{l_2}}$$

on lit sur les deux courbes les concentrations c_1 en g. pour 100 cm³ et c_2 , correspondant aux valeurs $[\alpha_1]$ et $[\alpha_2]$. On a d'autre part mesuré les densités d_1 et d_2 des deux solutions.

100 cm³ de la solution (1) contiennent une masse d'eau égale à

$$100 d_1 - c_1 = m_1$$

100 cm³ de la solution (2) contiennent une masse d'eau égale à :

$$100 d_2 - c_2 - a = m_2$$

a étant la masse de sel.

La quantité d'eau fixée par le sel est :

$$x = m_2 - m_1 \times \frac{c_2}{c_1}$$

La quantité d'eau fixée par une molécule de sel est

$$X = x \times \frac{M}{a}$$

M étant la masse moléculaire du sel.

Préparation du complexe (Note). — On prépare une solution concentrée de molybdate d'ammonium du commerce ; ce sel se décomposant à froid en solution très concentrée nous en faisons dissoudre 123,6 gr. (1/10 de molécule) dans 500 gr. d'eau environ ; la dissolution est facile et sans décomposition ; on concentre alors à l'ébullition.

NOTE : Cette préparation nous a été indiquée au laboratoire par M^{lle} MURGIER.

D'autre part on prépare une solution d'acide tartrique aussi concentrée que possible : 52,5 gr., soit 0,35 mol. sont dissous dans très peu d'eau ; on verse la solution d'acide dans la solution de molybdate refroidie ; on ajoute alors 1/10 de molécule d'ammoniaque sous forme du volume convenable d'une solution assez étendue préalablement dosée et on termine en ajoutant une goutte d'acide nitrique fumant pour stabiliser. On mesure le volume final de la solution ; elle contient 0,175 mol. de complexe dont la masse moléculaire est 948 gr. ; on calcule donc aisément la concentration initiale de la solution, en grammes pour 100 cm^3 .

Mesures polarimétriques. — Le polarimètre utilisé est un appareil Jobin et Yvon, à monochromateur Bruhat ; il donne au vernier sur limbe de 16 cm. le 1/100 de degré ; chaque mesure, moyenne prise de 3 à 5 visées, est exacte, à 1/100 de degré près : α qui est la différence de deux mesures, est donc connue avec une erreur absolue de 1/50 de degré.

La lumière utilisée est la raie verte du mercure $\lambda = 5.641 \text{ \AA}$; les mesures sont le plus souvent faites sous 20 cm., mais comme le pouvoir rotatoire du complexe est très grand, les solutions très concentrées sont polarisées sous 10 cm. ou même sous 2 cm.

Expériences. — 5 séries de mesures ont été faites avec des concentrations comparables en complexe et avec les concentrations suivantes en sel : 2 M/l, 1 M/l, 0,2 M/l, 0,1 M/l, 0,05 M/l. Les solutions sont préparées dans des ballons jaugés de 50 à 25 cm^3 ; une série comprend en général 8 solutions ; la solution 1 est le complexe tel qu'il a été obtenu par la préparation.

Résultats. — Ils sont donnés dans les tableaux suivants : c est la concentration du complexe exprimée en grammes pour 100 cm^3 de solution, d la densité, $[\alpha]$ le pouvoir rotatoire spécifique.

TABLEAU I

Complexe seul			Complexe + sel 2 M/l		
c	d	$[\alpha]$	$[\alpha]$	d	c
32,53	1,208	316	305	1,272	31,10
19,28	1,123	306	298	1,191	18,44
9,65	1,064	288	284	1,130	9,19
6,04	1,039	265	278	1,115	5,80
3,85	1,024	252	274	1,096	3,68
1,93	1,011	220	263	1,086	1,85
0,66	1,0015	176	256	1,079	0,63
			238	1,077	0,268

temp. 18°

TABLEAU II

Complexe seul			Complexe + sel 1 M/l		
c	d	[z]	[z]	d	c
39,03	1,245	342	331	1,272	38,01
27,18	1,172	340	330	1,208	26,66
19,33	1,121	334	322,5	1,158	18,96
11,51	1,071	316	313	1,112	11,24
7,80	1,049	289	299,7	1,083	7,62
5,81	1,035	269	290	1,071	5,68
3,90	1,024	243	277	1,060	3,81
2,35	1,013	214	266	1,049	2,30
0,81	1,003	162	232	1,040	0,79

temp. 18°

TABLEAU III

Complexe seul			Complexe + sel M/5		
c	d	[z]	[z]	d	c
51,00	1,322	334	336	1,329	50,71
30,84	1,196	336	334	1,202	30,87
15,43	1,099	314	315	1,105	15,39
7,71	1,048	270	282	1,055	7,72
4,60	1,027	230	253	1,036	4,61
2,31	1,014	190	218	1,021	2,32
0,78	1,004	155	185	1,010	0,79
0,31	1,0004	139	173	1,007	0,33

temp. 24-25°

TABLEAU IV

Complexe			Complexe + sel M/10		
c	d	[z]	[z]	d	c
54,34	1,340	293	290	1,342	54,21
32,45	1,203	301	300	1,206	32,44
16,23	1,103	286	284	1,105	16,22
8,058	1,050	249	»	»	»
4,82	1,030	213	231	1,032	4,95
2,42	1,012	176	191	1,020	2,41
0,804	1,007	140	160	1,008	0,825
0,315	1,0007	142	137	1,005	0,318

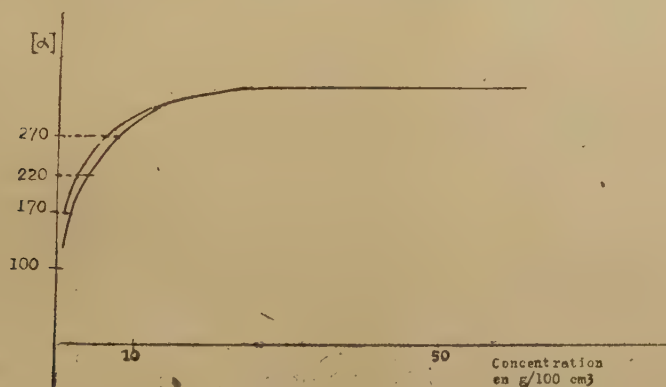
temp. 23-24°

TABLEAU V

Complexe			Complexe + sel M/20		
c	d	$[\alpha]$	$[\alpha]$	d	c
41,50	1,264	346	346	1,269	41,45
26,25	1,168	346	347	1,170	26,23
13,12	1,084	321	321	1,085	13,12
6,55	1,041	276	287	1,046	7,09
3,95	1,024	242	249	1,025	3,93
1,96	1,011	200	218	1,013	2,00
0,66	1,004	172	190	1,003	0,636
0,26	0,999	161	177	1,001	0,293

temp. 20-21°

Les solutions ont une mutarotation positive qui est terminée au bout de trois ou quatre jours et qui atteint quelques degrés sur la valeur de $[\alpha]$; ce sont les valeurs définitives que nous donnons dans les tableaux.

Graphique 1. — Concentration en g/100 cm³.

Les graphiques de $[\alpha]$ en fonction de c ont tous la même allure qui est celle du graphique 1 relatif aux résultats du tableau III.

$[\alpha]$ limite a sensiblement la même valeur dans les deux cas : 335 ; nous choisissons arbitrairement une valeur de $[\alpha]$ par exemple 270 ; sur les courbes nous lisons les concentrations correspondantes : pour la solution A (complexe seul), 7,71, pour la solution B (en présence de sel) 6,4 ; la densité de la solution A étant 1,048 la quantité d'eau contenue dans 100 cm³ de solution et déterminant l'hydrolyse de 7,71 gr. de complexe est $104,8 - 7,71 = 97,09$ gr. ; la densité de la solution B étant 1,053, la quantité d'eau contenue 100 cm³ de solution est $105,3 - (6,4 + 1,17) = 97,73$ (1,17 est la masse du sel) ; la solution B ne contenant que 6,4 gr. de complexe, la quantité d'eau nécessaire pour produire le même degré d'hydrolyse qu'en A est $97,09 \times \frac{6,4}{7,71} = 80,59$; il y a donc $97,73 -$

80,59 gr. d'eau qui ont été fixés par le sel, soit 17,14 gr. fixés par 1,17 gr. de sel ou 1/50 de mole ; la quantité d'eau fixée par une mole est :

$$17,14 \times 50 = 857 \text{ gr. soit sensiblement } 47,6 \text{ moles.}$$

Si nous refaisons les mêmes calculs pour d'autres valeurs choisies de $[\alpha]$, nous trouverons les résultats suivants :

Pour $[\alpha] = 220$, 110 moles d'eau.

Pour $[\alpha] = 170$, 210 moles d'eau.

Nous avons fait des calculs analogues pour les cinq séries de mesures en gardant toujours les mêmes taux d'hydrolyse pour que les résultats soient comparables ; ces résultats sont résumés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

C	H ₁	H ₂	H ₃
2 M	15,5	20	22
1 M	28	37	42
0,2 M	47,6	110	210
0,1 M	95,5	147	320
0,05 M	99	241	690

C est la concentration moléculaire en sel ; H₁, H₂, H₃ les hydratations correspondant respectivement aux taux d'hydrolyse :

$$\frac{335 - 270}{335} = 0,19 ; \quad \frac{335 - 220}{335} = 0,34 ; \quad \frac{335 - 170}{335} = 0,49.$$

Ce tableau montre que, pour une même concentration en sel, l'hydratation croît avec la dilution, et que pour une même concentration en complexe l'hydratation est d'autant plus grande que la concentration en sel est plus petite. On peut dire que, dans les deux cas une quantité donnée de sel a de plus en plus d'eau à sa disposition ; le nombre des molécules d'eau groupées autour d'une molécule de sel augmente. La plus grande valeur déterminée pour l'hydratation et qui correspond presque à la limite de dilution, c'est-à-dire à une concentration très faible en complexe, est 690 pour une solution M/20 ; pour une mole de sel il

y a 20 litres d'eau c'est-à-dire à peu près $\frac{20.000}{18} = 1.111$ moles d'eau ; il y a donc plus de la moitié de l'eau qui s'est fixée autour des ions du sel. Pour une faible concentration en sel et une grande dilution du complexe, les nombres d'hydratation sont grands, ils sont du même ordre de grandeur, quoique plus faibles, que ceux trouvés par SWYNGEDAUF (1) et TREHIN (2).

Critique de la Méthode. — Il faut toutefois reconnaître que si notre calcul nous donne l'ordre de grandeur de l'hydratation, il ne doit pas nous en donner la valeur exacte ; en effet, il est certainement trop simpliste.

L'eau, en présence de sel, n'a pas un volume normal : les ions déterminent une contraction qui doit atteindre 25 cm³ par mole de ClNa ; le volume occupé

par les ions et les molécules d'eau qui les entourent est donc certainement plus grand que celui que nous avons calculé ; de plus la présence du sel agit un peu sur le pouvoir rotatoire du corps actif : c'est « l'effet de sel » étudié par M. DARMOIS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. SWYNGEDAuw. — *Thèse*, Paris, 1939.
(2) TRÉHIN. — *Thèse*, Paris, 1935. *Annales de Physique*.
DARMOIS (E.). — *C. R.*, 1926, 182, 1211.
Bull. Soc. Fr. Phys., 20 déc. 1940.
Annales de Phys., 1928, 10-70.
PEYCHÈS (I.). — *Thèse Paris*, 1936. *Annales de Physique*.
DARMOIS (E.) et HERMAN (L.). — *Bull. Soc. Fr. de Phys.*, 18 févr. 1938.
WASHBURN (E.), et MILLARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 694.
WASHBURN (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 322.

ÉTUDE DE LA SOLVATATION DANS CERTAINS SOLVANTS ORGANIQUES

RÉSUMÉ

Il nous a paru intéressant, après avoir étudié l'hydratation des ions Na^+ et Cl^- , de faire des recherches sur la solvation dans des solvants autres que l'eau ; nos résultats sont tirés de la considération des volumes moléculaires apparents, les calculs ayant été faits d'après les données de la littérature scientifique [Tables Annuelles Internationales de Constantes, International critical Tables], les solvants étudiés étant l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acétone, l'acétophénone, les ions, les alcalins et les halogènes ; nous en avons déduit des nombres de solvation.

Principe de la Méthode. — Ce principe a été exposé par M. DARMOIS dans une publication précédente (1). On admet que la molécule du soluté est solvatée, c'est-à-dire qu'elle s'est « annexé » un certain nombre n de molécules de solvant ; cet ensemble a un volume v et il constitue une individualité qui se déplace d'un bloc dans les mouvements désordonnés dus à l'agitation thermique ou dans un mouvement orienté comme celui qui est dû à l'action d'un champ électrique. On calcule ce volume v par application de la formule de STOKES, d'une part ; on le calcule d'autre part à l'aide des volumes molaires partiels déduits de la connaissance des densités ; en égalant les deux valeurs, on en déduit un nombre de solvation. Voyons le détail du calcul ; de la formule de STOKES on tire la valeur du rayon r de l'ion solvaté.

$$r = \frac{0,819z}{U\eta} \text{ Angström.}$$

(U : mobilité de l'ion, η viscosité du liquide, z valence de l'ion.)

Cette formule a été discutée par certains auteurs dont ULICH (2).

En solution infiniment diluée comme celle que nous considérons, η est égal à la viscosité du solvant pur, U est la mobilité limite. U_{∞} ;

$$\text{l'équation donne } r = \frac{0,819z}{U_{\infty}\eta}$$

d'où v , volume de STOKES :

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3 A^3.$$

D'autre part la connaissance de la densité d'une solution permet de déter-

miner le volume V occupé par n_1 molécules de solvant ayant dissous n_2 molécules de corps dissous ; et si $\bar{v}_1$ et $\bar{v}_2$ sont les volumes moléculaires partiels

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2.$$

Soit une solution très étendue, de volume V contenant une molécule de corps dissous, n_1 est très grand, $n_2 = 1$; si la molécule de soluté s'est annexé n molécules de solvant, le volume de celui-ci n'est plus que $(n_1 - n) \bar{v}_1$; le volume de l'agglomérat formé par la molécule de corps dissous et ses molécules de solvant associées est v ; il existe entre ces différentes grandeurs, la relation

$$V = n_1 \bar{v}_1 + \bar{v}_2 = (n_1 - n) \bar{v}_1 + v$$

d'où

$$v = \bar{v}_2 + n \bar{v}_1.$$

En écrivant que ce volume v est celui qui est trouvé par application de la formule de STOKES, on aura n , si on connaît $\bar{v}_2$; $\bar{v}_1$, volume moléculaire partiel du solvant peut en effet être pris égal au volume moléculaire du solvant, puisque la solution est infiniment diluée ; d'où :

$$\bar{v}_1 = \frac{V_1 M}{6,02 \times 10^{23}} \text{ cm}^3 \quad \text{ou} \quad \bar{v}_1 = \frac{V_1 M}{0,602} \text{ Å}^3$$

V_1 étant le volume spécifique, et M la masse moléculaire-gramme du solvant.

Il reste donc à déterminer $\bar{v}_2$; on mesure la densité et par suite le volume spécifique d'une solution de titre t c'est-à-dire contenant t gr. de corps dissous dans 1 gr. de solution : on calcule le volume apparent φ de 1 gr. de corps dissous, qui, en solution diluée, se confond avec $\bar{v}_2$; $\varphi = \frac{V - V_1(1 - t)}{t}$ où V est le volume spécifique de la solution de titre t et V_1 le volume spécifique du solvant ; on trace le graphique $\varphi = (\sqrt{t})$ et l'on extrapole pour $t = 0$. Le volume $\bar{v}_2$ pour une molécule est alors donné par la valeur :

$$\bar{v}_2 = \frac{\varphi_{\text{lim}} \times M}{0,602} \text{ Å}^3,$$

$\bar{v}_2$ est le volume partiel moléculaire, il s'agit alors de déterminer les volumes ioniques ; on remarque que les différences telles que :

$$\bar{v}_2 \text{ ClNa} - \bar{v}_2 \text{ ClK} ; \quad \bar{v}_2 \text{ BrNa} - \bar{v}_2 \text{ BrK} ; \quad \bar{v}_2 \text{ INa} - \bar{v}_2 \text{ IK}$$

sont sensiblement égales ; ces valeurs donnent donc la différence $\bar{v}_{2\text{Na}} - \bar{v}_{2\text{K}}$; on ferait la même remarque pour les anions ; mais pour déterminer la valeur absolue des $\bar{v}_2$ il faut en connaître un au départ, dont les autres se déduiront par différence ; nous avons choisi l'ion I^- , qui est assez gros, qui crée par conséquent autour de lui un potentiel assez faible, qui, d'après beaucoup d'auteurs n'est pas hydraté en solution aqueuse, (où son volume est alors 66 Å^3) et dont le volume de STOKES est sensiblement le même dans les différents solvants étudiés ; toutes ces

considérations nous ont fait admettre que I^- n'est pas solvaté, nous avons donc posé $\bar{v}_{2I^-} = v_{I^-}$.

L'étude des iodures nous a permis, ayant déterminé les $\bar{v}_2$ moléculaires de ces sels, d'en déduire par différence les $\bar{v}_2$ atomiques des cations associés à I^- , puisqu'il est évident que

$$\bar{v}_2 \text{ (moléculaire)} = \bar{v}_2 \text{ (anion)} + \bar{v}_2 \text{ (cation)}.$$

Ensuite la connaissance des $\bar{v}_2$ des cations permet celle des autres anions. La résolution de l'équation donnée plus haut

$$v = \bar{v}_2 + n\bar{v}_1$$

donne enfin la valeur de n .

Détermination des φ limites. — On sait que d'après la théorie de DEBYE et HÜCKEL concernant les électrolytes forts, l'épaisseur moyenne $\frac{1}{x}$ de l'atmosphère ionique est inversement proportionnelle à la racine carrée de l'expression $\sum n_i z_i^2$ qui est la force ionique de la solution : n_i étant le nombre d'ions d'espèce i de valence z_i contenus dans 1 cm³ de solution ; donc l'épaisseur moyenne $\frac{1}{x}$ est inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration ; le volume molaire partiel dépend des forces électriques existant dans la solution, il variera donc avec $\frac{1}{x}$ c'est-à-dire avec la concentration ; on trouve qu'il varie linéairement avec $\sqrt{c}$ et que l'on peut représenter φ par une expression telle que :

$$\varphi = a + b\sqrt{c} \quad \text{ou} \quad \varphi = a' + b'\sqrt{t}$$

en remplaçant la concentration c par le titre t , a' étant égal à φ_{lim} . Ces relations expriment la loi dite de MASSON-GEFFKENN-REDLICH ⁽²⁾.

Pour tracer avec le plus d'exactitude possible la droite $\varphi = f(\sqrt{t})$ nous avons employé une des méthodes préconisées par M. FRÉCHET et R. ROMANN ⁽⁴⁾ : étant donnés un certain nombre de points devant représenter une fonction de la forme $y = a + bx$, la droite qui conviendra le mieux sera celle qui passera par deux points au moins, qui laissera de part et d'autre d'elle le même nombre de points, à une unité près, et qui donnera avec ces points une somme d'écarts minimum, les écarts étant tous comptés positivement, que les points soient placés d'un côté ou de l'autre de la droite, les écarts étant les distances des points à la droite comptées sur des parallèles à l'axe des ordonnées.

Détermination des U_∞ . — Les mesures de conductibilité sont nombreuses et les Tables de Constantes en donnent une gamme assez étendue. Si les auteurs ne donnent pas eux-mêmes la valeur de la conductibilité limite, c'est-à-dire à dilution infinie, il est facile de l'obtenir en traçant le graphique de $\Lambda = f\sqrt{c}$ et en extrapolant pour $c = 0$.

On sait que $\Lambda_{\infty} = U_{\infty} + V_{\infty}$, U_{∞} et V_{∞} étant les mobilités limites du cation et de l'anion ; si l'on connaît l'une des valeurs, l'autre se déduira facilement par différence ; pour certaines solutions, on connaît, surtout d'après les mesures de WALDEN ⁽⁵⁾ U_{∞} et V_{∞} ; pour d'autres, l'un des deux seulement ; enfin, dans certains solvants, les mobilités n'ont pas été déterminées : c'est le cas de l'acétophénone ; nous avons alors utilisé la règle de WALDEN $U_{\infty} \times \eta = \text{constante}$: pour un ion donné le produit de sa mobilité limite par la viscosité de la solution, qui est alors égale à celle du solvant, est constante ; cette règle d'ailleurs comporte des exceptions, mais il suffit qu'elle s'applique à l'un des ions contenus dans une solution étudiée, on a ainsi la valeur correspondante (U ou V) et ensuite par différence on trouve les autres valeurs utiles.

I. — SOLVANT : ALCOOL MÉTHYLIQUE CH^3OH

Les données utilisées pour ces calculs ont été pour les mobilités celles de WALDEN ⁽⁵⁾ et pour les densités celles de CHENEVEAU ⁽⁶⁾ pour LiCl , HERZ et KÜHN ⁽⁷⁾ pour NH_4Cl , EWART et RAIKES ⁽⁸⁾ et HUMBURG ⁽⁹⁾ pour NaBr , HERZ et KÜHN ⁽⁷⁾, EWART et RAIKES ⁽⁸⁾, GETMAN ⁽¹⁰⁾ et HUMBURG ⁽⁹⁾ pour KI . Les conductibilités sont mesurées à 25° ; la plupart des densités également ; mais d'autres, comme dans les mesures de HUMBURG et de CHENEVEAU le sont à 16° ou à $14^\circ 5$; pour utiliser ces données nous avons calculé, à partir d'elles, la densité à 25° en admettant, puisque ces solutions sont étendues, que leur dilatation est la même que celle de l'alcool méthylique ; nous ne nous dissimulons pas qu'il y a dans ce calcul une source d'erreur.

EWART et RAIKES ⁽⁸⁾ donnent $d_4^{25} = 0,78641$, KLASON et NORLIN ⁽¹¹⁾ donnent $d_4^{15} = 0,79601$, ce qui donne comme variation absolue de densité pour 1°

$$\frac{0,79601 - 0,78641}{10} = 0,00096.$$

D'après WALDEN ⁽⁵⁾ les mobilités limites des ions dans l'alcool méthylique, à 25° , sont les suivantes :

Pour Li^+ 39, pour Na^+ 46, pour K^+ 53,5, pour Cl^- 51,7, pour Br^- 55,7, pour I^- 61.

La viscosité de l'alcool méthylique à 25° a pour valeur : 0,00545.

Le volume spécifique de l'alcool est $\frac{1}{0,78641} = 1,2716$, ce qui donne pour le volume moléculaire $\bar{v}_1$

$$\bar{v}_1 = \frac{1,2716 \times 32,031}{0,602} = 67,5\text{A}^3.$$

Les rayons et volumes de STOKES des ions étudiés sont donnés par la formule citée plus haut

$$\frac{U_{\eta} r}{z} = 0,819 \times 10^{-8} \quad r = \frac{0,819z}{U_{\eta}} \text{A}$$

d'où les nombres suivants :

TABLEAU I

Ion	Li ⁺	Na ⁺	NH ⁴⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
r	3,85	3,27	3,48	2,81	2,91	2,70	2,46
v	238,9	146,4	176,4	92,9	103,2	82,4	62,3

La valeur de la mobilité de NH⁴⁺ qui n'est pas donnée par WALDEN a été déduite de la valeur de la conductibilité limite de NH⁴Br tirée des valeurs de KREIDER et JONES ⁽¹²⁾ $\Lambda \infty = 99$, d'où pour la mobilité de NH⁴⁺ $99-55,7 = 43,3$.

A partir des données citées plus haut, nous avons fait les calculs des titres t , du volume spécifique V , du volume apparent φ ; sauf indication contraire, nous avons pris $V_1 = 1,2716$; à titre d'exemple nous donnons le tableau des calculs faits pour KI ; les équations des droites sont respectivement :

pour LiCl : $\varphi = 0,5\sqrt{t} + 0,039$; pour NH⁴Cl : $\varphi = 0,94\sqrt{t} + 0,20$

pour NaBr : $\varphi = 0\sqrt{t} + 0,06$; d'où les φ limites : $0,039 \simeq 0,04$; $0,20$; $0,06$.

TABLEAU II^a

KI^b = 165

$\sqrt{t}$	0,154	0,167	0,244	0,340	0,349	0,365	0,383
V	1,2436	1,2390	1,2055	1,1371	1,1370	1,1226	1,1089
φ	0,093	0,104	0,161	0,104	0,168	0,141	0,165
$\sqrt{t}$	0,116	0,165	0,180	0,207	0,287	0,173 ⁽¹⁾	0,256 ⁽¹⁾
V	1,2563	1,2407	1,2343	1,2239	1,1812	1,2367	1,1970
φ	0,141	0,154	0,106	0,156	0,171	0,215	0,188
$\sqrt{t}$	0,300 ⁽¹⁾	0,349 ⁽¹⁾	0,287 ⁽²⁾	0,302 ⁽²⁾			
V	1,1708	1,1353	1,1801	1,1700			
φ	0,189	0,177	0,143	0,146			

⁽¹⁾ $d_4^{25} = 0,7886$.

⁽²⁾ $d_4^{25} = 0,7855$.

$$\varphi = 0,11\sqrt{t} + 0,13$$

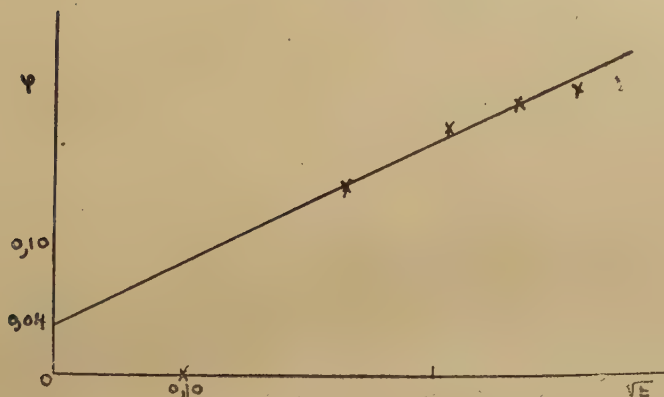
Nous donnons dans les graphiques 2 et 3 les résultats relatifs à LiCl et NH⁴Cl. L'équation

$$\bar{v}_2 = \frac{\varphi_{\text{lim}} \times M}{0,602}$$

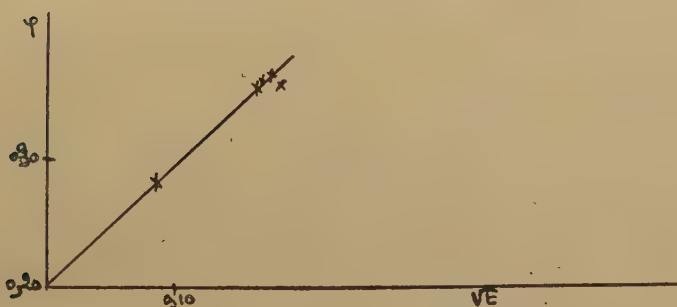
donne les valeurs des $\bar{v}_2$ contenues dans le tableau III.

TABLEAU III

Sel	LiCl	NH ⁴ Cl	NaBr	KI
φ_{lim}	0,04	0,20	0,06	0,13
$\bar{v}_2$	2,8	17,8	10,2	35,8



Graphique 2. — LiCl $\varphi = 0,5\sqrt{i} + 0,04$.



Graphique 3. — NH⁴Cl $\varphi = 0,94\sqrt{i} + 0,20$.

Les sels étudiés étant peu nombreux il n'est pas possible de tirer une conclusion quelconque sans faire d'hypothèse ; nous supposons donc que l'ion I⁻ n'est pas solvaté dans l'alcool et que par suite son volume $\bar{v}_2$ est égal à son volume v tiré de la formule de STOKES, 62,3 A ; nous en déduisons le $\bar{v}_2$ de l'ion K⁺

$$v_{2K^+} = 35,8 - 62,3 = -26,5$$

pour en déduire la solvation nous utilisons l'équation

$$v = \bar{v}_2 + n_1\bar{v}_1$$

$$92,9 = -26,5 + 67,5n \quad n \neq 1,7.$$

Nous prendrons également pour valeurs des volumes $\bar{v}_2$ des anions Cl^- et Br^- les mêmes valeurs que dans l'eau, soit 37 et 47 $\text{\AA}^3$, d'où pour ces ions les solvations 1 et 1/2, les volumes $\bar{v}_2$ des cations se déduisent par différence et permettent de calculer les solvations ; les résultats sont les suivants :

TABLEAU IV

Ion	Li^+	NH_4^+	Na^+	K^+	Cl^+	Br^-	I^-
$\bar{v}_2$ n	— 34,2 4	— 19,2 2,9	— 36,8 2,7	— 26,5 1,7	1 37 (1)	0,5 47 (1)	0 (*) 62,3 (*)

II. — SOLVANT : ALCOOL ÉTHYLIQUE $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$

Les données utilisées pour ces calculs ont été pour les mobilités celles de WALDEN (5) et pour les densités celles de H. GOLDSCHMIDT et H. AARFLOT (13) pour HCl , HBr , NaI ; de G. J. BURROWS (14), pour HCl et LiCl , de JONES, LAPWORTH et LINGFORD (15) pour HCl , de CHENEVEAU (16), pour LiCl , de PAVLOV (17) pour LiI et NaI .

Certaines densités sont mesurées à des températures différentes de 25° , c'est le cas pour les nombres de CHENEVEAU, BURROWS, JONES, PAVLOV ; nous avons fait la correction indiquée à propos de l'alcool méthylique. D'après les Tables de Constantes (18) on a $d_4^{25} = 0,78506$ et $d_4^{25} = 0,79360$, d'où pour 1° une variation absolue de densité de :

$$\frac{0,79360 - 0,78506}{10} = 0,000854.$$

D'après WALDEN (5) les mobilités limites des ions dans l'alcool éthylique à 25° ont pour valeurs les nombres suivants :

$$\text{Li}^+17,6 ; \text{Na}^+21,9 ; \text{K}^+24,6 ; \text{H}^+63 ; \text{Cl}^-21,5 ; \text{Br}^-23,5 ; \text{I}^-26,3.$$

La viscosité de l'alcool éthylique à 25° est prise égale à 0,01085, moyenne entre 0,01090 (19) et 0,01080 (20), son volume spécifique à 25° est

$$V_1 = \frac{1}{0,7851} = 1,2737,$$

ce qui donne pour le volume molaire $\bar{v}_1$, le nombre

$$\bar{v}_1 = \frac{1,2737 \times 46,046}{0,602} = 97,4\text{\AA}^3.$$

Les rayons et volumes de STOKES sont donnés dans le tableau suivant :

(*) Par hypothèse.

TABLEAU V

Ion	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
r	1,20	4,29	3,45	3,07	3,51	3,21	2,87
v	7,2	330,4	171,5	121,0	181,3	138,2	99,0

A partir de toutes ces données nous avons fait les calculs : nous en donnons les tableaux pour HBr et LiI.

La densité de l'alcool éthylique est prise égale à 0,7851 et le volume spécifique V_1 à 1,2737 ; sauf dans le cas où l'auteur donne une autre valeur, que nous avons alors utilisée.

Les équations des droites sont respectivement :

$$\begin{aligned}
 &\text{pour HCl} \quad \varphi = \sqrt{t} + 0,03 \quad \varphi_{\text{lim}} = 0,03 \\
 &\text{pour Hbr} \quad \varphi = 0,23 \sqrt{t} + 0,06 \quad \varphi_{\text{lim}} = 0,06 \\
 &\text{pour LiCl} \quad \text{soit} \quad \varphi = 0,83 \sqrt{t} - 0,07 \quad \varphi_{\text{lim}} = -0,07 \\
 &\quad \quad \quad \text{soit} \quad \varphi = 0,83 \sqrt{t} - 0,01 \quad \varphi_{\text{lim}} = -0,01 \\
 &\text{pour LiI} \quad \varphi = 0,13 \sqrt{t} + 0,205 \quad \varphi_{\text{lim}} = 0,20 \\
 &\text{pour NaI} \quad \varphi = 0,175 \sqrt{t} + 0,11 \quad \varphi_{\text{lim}} = 0,11.
 \end{aligned}$$

TABLEAU VI^a

HBr = 80,92

$\sqrt{t}$	0,071	0,100	0,142	0,173	0,200	0,222	0,242
V	1,2676	1,2613	1,2505	1,2395	1,2271	1,2165	1,2060
φ	0,078	0,059	0,128	0,136	0,101	0,112	0,118

$$\varphi = 0,23 \sqrt{t} + 0,06$$

TABLEAU VI^b

LiI = 133,9

$\sqrt{t}$	0,201	0,281	0,285	0,331	0,367	0,498
V	1,2315	1,1933	1,1919	1,1589	1,1364	1,0214
φ	0,232	0,256	0,270	0,226	0,253	0,258

$$\varphi = 0,13 \sqrt{t} + 0,205$$

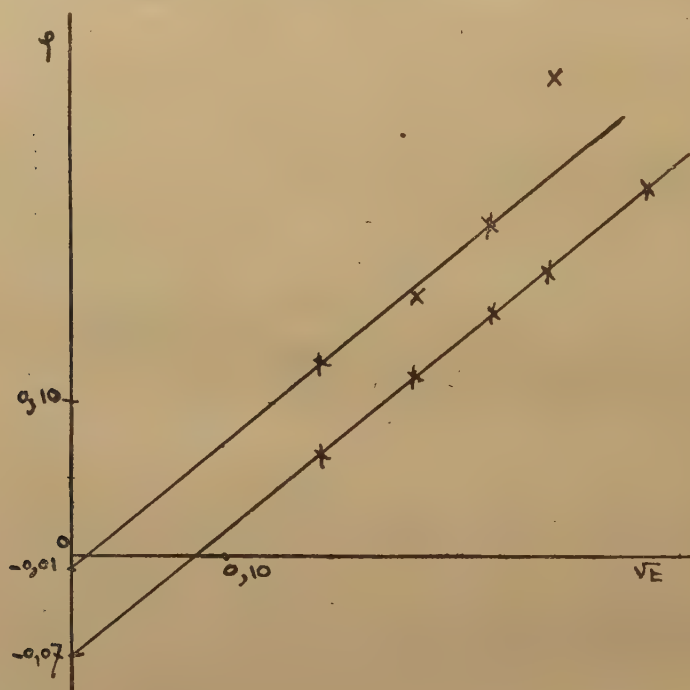
Les variations des φ sont représentées par les graphiques 4 et 5 pour LiCl et NaI.

Les extrapolations à l'origine permettent de calculer les volumes $\bar{v}_2$ des différents corps dissous.

TABLEAU VII

Corps dissous	HCl	HBr	LiCl	LiI	NaI
φ_{lim}	0	0,06	— 0,07 — 0,01	0,20	0,11
$\bar{v}_2$	0	8	— 4,9 — 0,7	44,5	27,4

Il est probable que dans ce tableau la valeur de $\bar{v}_2$ de LiI tirée des mesures de PAVLOV n'est pas exacte ; elle est certainement trop grande. Nous prenons pour



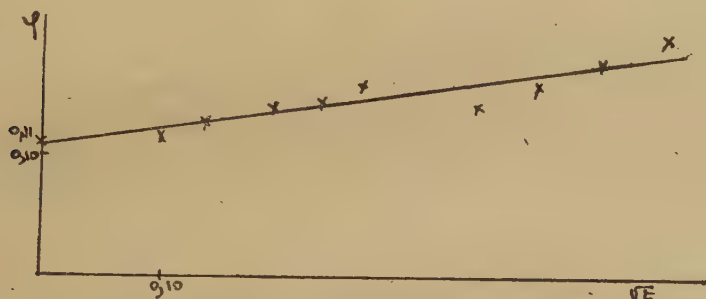
Graphique 4. — LiCl $\varphi = 0,83\sqrt{c} - 0,07$ ou $\varphi = 0,83\sqrt{c} - 0,01$

volume de I^- son volume dans l'eau, soit $66 A^3$; la solvation de cet ion est alors $n \neq \frac{1}{3}$; nous en déduisons les $\bar{v}_2$ et les n pour Na^+ et Li^+ , soit $-38,6$ et $2,2$ pour Na^+ et $-21,5$ et $3,6$ pour Li^+ . La connaissance du $\bar{v}_2$ de Li^+ permet de calculer celui de Cl^- ; nous avons deux possibilités selon que nous prenons pour $\bar{v}_2$ de LiCl $-4,9$ ou $-0,7$; dans le 1^{er} cas : $\bar{v}_2 Cl^- = 16,6$, dans le 2^e cas $\bar{v}_2 Cl^- = 20,8$; cette seconde valeur nous servira à calculer $\bar{v}_2$ et n pour H^+

(à partir de HCl) et pour Br⁻ (à partir de HBr, connaissant les données pour H⁺). Nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU VIII

Ion	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
$\bar{v}_2$	— 20,8	— 21,5	— 38,6	16,6 ou 20,8	28,8	66 (*)
n	0,3	3,6	2,2	1,6 ou 1,7	1,1	0,33


 Graphique 5. — NaI $\varphi = 0,175\sqrt{c} + 0,11$

Nous avons ainsi montré comment on peut raisonner de proche en proche, à partir d'un $\bar{v}_2$ donné, lorsqu'on connaît les volumes moléculaires apparents de sels différents ayant un ion commun. Mais, sauf pour I⁻ qui est à la base de nos hypothèses et pour Na⁺ qui s'en déduit immédiatement, ces résultats ne doivent pas être tout à fait exacts, car la valeur de $\bar{v}_2$ pour LiI doit être trop grande, on devrait trouver pour Li⁺ et H⁺ des solvatations plus fortes et au contraire pour Cl⁻ et Br⁻ des solvatations plus faibles, mais les différences ne peuvent pas être bien grandes.

III. — SOLVANT : ACÉTONE CH³ — CO — CH³

Les données utilisées pour ces calculs ont été, pour les mobilités celles de WALDEN ⁽⁵⁾ et pour les densités celles de RÖHRS ⁽²¹⁾ et GETMAN ⁽¹⁰⁾ pour KI et celles de Mac BAIN et COLEMAN ⁽²²⁾ et de MACY et THOMAS ⁽²³⁾ pour NaI. Les mesures de RÖHRS sont faites à 14°6; elles ont été corrigées pour la température de 25° d'après le principe précédemment exposé. Mac BAIN et COLEMAN ⁽²²⁾ donnent

$$d_4^{25} = 0,7873, \quad \text{d'où} \quad V_1 = \frac{1}{0,7873} = 1,2701;$$

(*) Par hypothèse.

c'est le nombre que, sauf avis contraire, nous utiliserons : on trouve d'autre part ⁽²⁴⁾

$$d_4^{15} = 0,79597 \quad \text{et} \quad d_4^{20} = 0,77933 ;$$

la variation absolue de densité pour 1° est donc

$$\frac{0,79597 - 0,77933}{15} = 0,00111.$$

D'après WALDEN ⁽⁵⁾ les mobilités limites des ions dans l'acétone à 25° sont les suivantes: pour Na⁺ 68,6, pour K⁺ 69,7, pour I⁻ 115,9 ; la viscosité de l'acétone à 25° est 0,003156. Les rayons et volumes de STOKES ont pour valeurs :

TABLEAU IX

Ion	Na ⁺	K ⁺	I ⁻
r	3,78	3,72	2,24
v	226,3	215,8	46,9

Le volume V_1 de l'acétone est

$$V_1 = \frac{1,2701 \times 56}{0,602} = 122,4A^3.$$

Les nombres calculés ont donné les résultats suivants :

$$KI : \varphi = 0,64 \sqrt{t} - 0,03 ; \quad NaI : \varphi = 0,30 \sqrt{t} - 0,02 ;$$

les $\bar{v}_2$ limites des deux sels ont pour valeurs respectivement

$$\frac{-0,03 \times 165}{0,602} = -8,8 ; \quad \frac{-0,02 \times 149,9}{0,602} = -5 ;$$

le volume trouvé pour l'ion I⁻ est plus petit que dans l'eau ; nous admettons qu'il n'est pas solvaté ; nous en déduisons les valeurs de $\bar{v}_2$ et de n pour Na⁺ et K⁺

$$\begin{aligned} \bar{v}_2 Na^+ &= -51,9 & n \cdot Na^+ &= 2,3 \\ \bar{v}_2 K^+ &= -55,1 & n \cdot K^+ &= 2,2. \end{aligned}$$

IV. — SOLVANT : ACÉTOPHÉNONE C⁶H⁵ — CO — CH³

Les données utilisées pour ces calculs ont été, pour les densités et les conductibilités celles de MORGAN et LAMMERT ⁽²⁶⁾ faites à 25°, les conductibilités limites sont d'après ces auteurs, pour LiBr 39,60, pour NaI 38,22, pour KI 37,52 ; pour déterminer les mobilités nous avons appliqué la règle de Walden $U_{\infty} \times \eta =$ constante aux ions Li⁺ et I⁻ ; WALDEN donne en effet les valeurs suivantes consignées dans le tableau X.

TABLEAU X

$U \times \eta$	Acétone	Alc. éthyl.	Alc. méthyl.	Moyenne
Li^+	0,224	0,192	0,217	0,211
I^-	0,366	0,285	0,339	0,330

La viscosité de l'acétophénone à 25°, η , a pour valeur 0,01679 ⁽²⁷⁾ d'où pour les mobilités

$$U_{Li^+} = \frac{0,211}{0,01679} = 12,6$$

$$V_{I^-} = \frac{0,330}{0,01679} = 19,7.$$

Les autres mobilités sont calculées par différence :

$$\text{pour } Br^- : 39,60 - 12,6 = 27$$

$$Na^+ : 38,22 - 19,7 = 18,52$$

$$K^+ : 37,52 - 19,7 = 17,82.$$

Les rayons et volumes de STOKES ont pour valeurs :

TABLEAU XI

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Br^-	I^-
r	3,87	2,63	2,68	1,61	2,48
v	243,0	76,5	85,9	24,7	64,0

Les nombres calculés ont donné les résultats suivants :

$$LiBr : \varphi = 1,4 \sqrt{t} + 0,07 ; \quad NaI : \varphi = 0,56 \sqrt{t} + 0,10$$

$$KI : \varphi = 0,03 \sqrt{t} + 0,13.$$

Les $\bar{v}_2$ moléculaires des trois sels sont donc respectivement 10,1, 24,9, 35,8.

Le volume de STOKES de I^- étant 64,0 Å c'est-à-dire très voisin de 66 Å, volume de cet ion dans l'eau, nous admettons encore qu'il n'est pas solvaté ; nous ferons la même hypothèse pour Br^- , son volume dans l'acétophénone étant inférieur à son volume dans l'eau. Nous avons alors par différence les $\bar{v}_2$ des cations.

La densité de l'acétophénone est prise égale à 1,02382 ⁽²⁷⁾, d'où un volume spécifique de 0,97673 ; le volume $\bar{v}_1$ vaut donc 194,7 Å³ et les solvatations ont les valeurs données dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Br ⁻	I ⁻
$\bar{v}_2$	— 14,6	— 39,1	— 28,2	24,7 (*)	64,0 (*)
n	1,3	0,6	0,6	0 (*)	0 (*)

Conclusion. — Les résultats que nous donnons dans ce chapitre sont certainement sujets à discussion, car l'insuffisance des données nous a obligés à faire des hypothèses trop nombreuses; il semble cependant que nous ayons trouvé ainsi au moins l'ordre de grandeur de la solvation et le sens de sa variation lorsque dans une même série on passe d'un cation au suivant ou d'un anion au suivant.

Le nombre n dépend aussi de la nature du solvant. Si la fixation du solvant est due à des forces électrostatiques, comme la loi de COULOMB renferme au dénominateur la constante diélectrique D du solvant, on doit trouver des fixations plus énergiques dans les solvants à faible constante diélectrique. C'est bien ainsi que varient les nombres n quand on passe de l'eau (1) à l'alcool méthylique. Mais cette variation est insignifiante pour l'acétophénone qui a pourtant le plus petit D ; il faut alors se rappeler que d'après les calculs de BORN, on ne sait pas très bien ce qu'il faut appeler constante diélectrique d'un liquide au voisinage d'un ion.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DARMOIS (E.). — *J. de Phys.*, 1941, 2.
- (2) ULICH. — *Hand. u. Jahrbüch. d. Chem. Phys.*, Bd 6/11, 1933.
- (3) MASSON (O.). — *Phil. Mag.*, 1929, 8, 218.
- (4) FRÉCHET (M.), et ROMANN (M.). — *Représentation des lois empiriques par des formules approchées*. Librairie de l'Ens. Technique. Paris, 1930, p. 49.
- (5) WALDEN. — *Z. für phys. Chem.* 1926, **123**, 429-471.
- (6) CHENEVEAU. — *Sur les propriétés optiques des solutions*, p. 80. Paris, Gauthier, 1913.
- (7) HERZ et KÜHN. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1908, **60**, 152.
- (8) EWART (F. K.) et RAIKES (H. R.). — *J. Chem. Soc. London*, 1926, 129, 11, 1907-1911.
- (9) HUMBURG. — *Z. f. phys. Chem.*, 1893, **12**, 401.
- (10) GETMAN. — *J. Am. Ch. Soc.*, 1908, 30, 1077.
- (11) KLASON et NORLIN. — *Z. f. anorg. Chem.*, 1924, **132**, 41.
- (12) KEIDER et JONES. — *Am. Chem. J.*, **45**, 282; **46**, 576.
- (13) GOLDSCHMIDT (H.) et AARFLOT (H.). — *Z. f. phys. Chem.*, 1926, **122**, 371.
- (14) BURROWS (G. J.). — *Proc. Roy. Soc., N. S. W.*, 1927, **60**, 197.
- (15) JONES, LAPWORTH et LINGFORD. — *J. Chem. Soc. Lond.*, 1913, **103**, 252-256.
- (16) CHENEVEAU. — *Sur les propriétés optiques des solutions*, p. 80. Paris, Gauthier, 1913.
- (17) PAVLOV (G. S.). — *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1926, **58**, 1302.
- (18) OSBORNE, MAC KELVY et BEARCE. — *Bulletin of Bureau of Standard*, 1913, **9**, 327.
- (19) PARKES et SCHEVENCK. — *J. phys. Chem.*, 1924, **28**, 720.
- (20) PARKES (G. S.), et KELLY (K. K.). — *J. phys. Chem.*, 1925, **29**, 727.
- (21) RÖHRS. — *Ann. der Phys.*, 1912, **37**, 289.
- (22) MACBAIN et COLEMAN. — *Trans. Far. Soc.*, 1919, **15**, 37.
- (23) MACY (R.) et THOMAS (E. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1547-50.
- (24) TIMMERMANS (J.), et MARTIN (F.). — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 411.
- (25) WALDEN et ULICH. — *Z. phys. Chem.*, 1926, **123**, 455.
- (26) MORGAN (J. L. R.) et LAMMERT (O. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1-117-, 1.126.
- (27) TIMMERMANS (J.) et HENNANT-ROLAND. — *J. Chim. Phys.* 1932, **29**, 529; 1935, **32**, 501.

(*) Par hypothèse.

ÉTUDE DE LA SOLVATATION DANS L'ALCOOL MÉTHYLIQUE A PARTIR DE MESURES DE DENSITÉS

RÉSUMÉ

L'étude de la solvation des ions dans les solvants organiques, à partir du volume moléculaire partiel limite, utilisant les données de la littérature scientifique, est incomplète, parce que les données elles-mêmes le sont ; aussi nous avons entrepris des mesures systématiques des densités des solutions des sels halogénés alcalins dans l'alcool méthylique, afin d'avoir un ensemble cohérent ; nous n'avons pu nous procurer le bromure de rubidium, ni l'iodure de lithium.

Principe des mesures. — Les sels utilisés étaient des produits R. P. Rhône-Poulenc ou ils avaient été fournis par le Comptoir Général des Produits Chimiques (cas des sels de Rb et Cs) ; ils étaient desséchés dans la cloche à vide, en présence de P_2O_5 , à froid (iodures et sels d'Ammonium), ou à 50° , pendant un temps variant de 24 heures à trois ou quatre semaines pour les sels de Lithium. L'alcool méthylique employé était un produit R. P. Rhône-Poulenc : sa densité a été trouvée égale à 0,7883 à 25° .

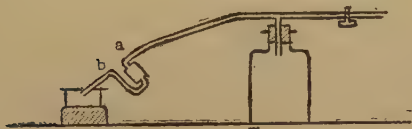


Fig. 1.

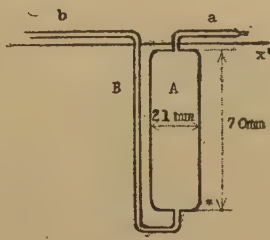


Fig. 2.

Pour chaque sel il a été fait 4 ou 6 solutions (préparées dans des ballons de 50 cm^3) dont les titres variaient de 0,00124 gr. pour KCl (0,013 M/l) à 0,05709 gr. pour LiCl (1,1 M/l). les concentrations les plus fréquentes étant de quelques centièmes de mole/litre.

Pour mesurer les densités, nous avons employé la méthode pycnométrique simple, les pycnomètres, en pyrex, ont les dimensions indiquées sur la figure 1 ; b à 1 mm^2 de section et porte le trait de repère, la pointe de a est de l'ordre de $0,2\text{ mm}^2$; leurs volumes déterminés à 25° avec de l'eau bidistillée ($d_{25} = 0,99707$ (1), $v_s = 1,00283$) est de 17 à 18 cm^3 , le remplissage se faisait par aspiration suivant le schéma de la figure 2.

Toute la verrerie, avant usage, était desséchée avec soin, et pesée à vide pour s'assurer de la perfection du séchage ; les pycnomètres, une fois remplis, étaient portés dans un thermostat réglé à $25^\circ \pm 0,002$ par un régulateur à to-

luène ; pour atteindre l'équilibre de température il fallait un quart d'heure de séjour dans le thermostat et cinq minutes dans l'air avant la pesée ; pour les tarages des pycnomètres les temps étaient plus longs, la capacité calorifique de l'eau étant plus grande que celle de l'alcool, une demi-heure et 10 minutes. La balance utilisée donnait le 1/10 de milligramme ; nous avons fait subir à toutes les pesées la correction de poussée ; la précision des mesures est, en moyenne de $\frac{1}{10}$; nous avons calculé φ , volume apparent de 1 gr. du corps dissous, avec deux chiffres significatifs, le second n'étant pas toujours certain.

Résultat des mesures. — *Chlorures* : Ces sels sont assez peu solubles dans l'alcool méthylique ; le moins soluble est KCl (0,53 gr. dans 100 gr. de solvant à 25°) ⁽²⁾ ; les solubilités de NaCl et RbCl sont respectivement 1,31 gr. et 1,41 gr. ⁽²⁾ nous avons trouvé que la solubilité de CsCl est au moins 2,7 gr. ; il a donc fallu faire des solutions très étendues et cependant la dissolution du sel demandait environ 24 heures ; il en résulte que les valeurs de $[V - V_1(1 - t)]$ sont très faibles, de l'ordre de quelques unités seulement et que la précision de ces mesures n'atteint pas le dixième, comme il est dit plus haut ; néanmoins les résultats sont assez cohérents.

Nous donnons les calculs pour quelques sels et les graphiques $\varphi = a\sqrt{t} + b$, pour quelques autres ; les équations sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{NaCl : } \varphi = 1,8\sqrt{t} - 0,14 & \\ \text{LiCl : } \varphi = 2,1\sqrt{t} - 0,33 & \text{KCl : } \varphi = 1,44\sqrt{t} - 0,075 \\ \text{NH}_4\text{Cl : } \varphi = 4,5\sqrt{t} - 0,20 & \text{RbCl : } \varphi = 0,5\sqrt{t} + 0,01 \\ & \text{CsCl : } \varphi = 0,17\sqrt{t} + 0,055 \end{array}$$

Dans les tableaux, t est le titre de la solution, exprimée en grammes de sel par gramme de solution, V le volume spécifique de la solution, φ le volume apparent de 1 gr. du corps dissous.

TABLEAU I^a. — NaCl = 58,4

$\sqrt{t}$	0,046	0,071	0,090	0,098	0,102	0,107
V	1,2658	1,2621	1,2587	1,2568	1,2561	1,2545
φ	0,048	0	0,037	0,031	0,048	0,044

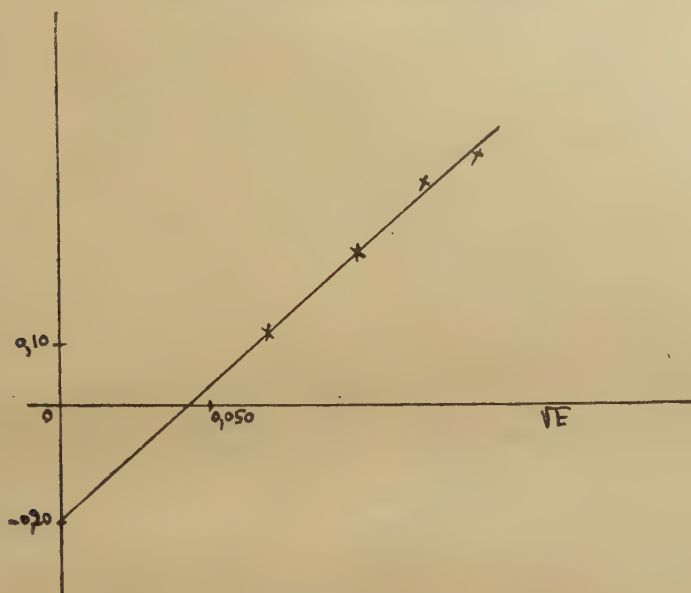
$$\varphi = 1,8\sqrt{t} - 0,14$$

TABLEAU I^b. — CsCl = 168,3

$\sqrt{t}$	0,077	0,092	0,110	0,134	0,149	0,155
V	1,2611	1,2585	1,2541	1,2471	1,2418	1,2405
φ	0,033	0,070	0,074	0,078	0,067	0,096

$$\varphi = 0,17\sqrt{t} + 0,055$$

La variation de NH_4Cl est représentée par le graphique 1.



Graphique 1. — NH_4Cl .

$$\varphi = 4,5 \sqrt{t} - 0,20$$

Bromures : La série de ces sels est incomplète car nous n'avons pu nous procurer le bromure de rubidium. Ces sels sont nettement plus solubles dans l'alcool méthylique que les chlorures, le moins soluble étant celui de potassium qui se dissout à raison de 2,17 gr. de 100 gr. de solvant ⁽²⁾ ; les résultats sont donc plus précis que pour la série précédente.

TABLEAU II^a. — $\text{LiBr} = 86,8$

$\sqrt{t}$	0,053	0,101	0,121	0,136	0,155	0,174
$\frac{V}{V}$	1,2650	1,2563	1,2520	1,2480	1,2425	1,2373
φ	0,036	0,059	0,14	0,16	0,18	0,20

$$\varphi = 2,1 \sqrt{t} - 0,15$$

TABLEAU II^b. — $\text{KBr} = 119$

$\sqrt{t}$	0,059	0,077	0,087	0,095	0,101	0,111
$\frac{V}{V}$	1,2644	1,2615	1,2598	1,2580	1,2566	1,2547
φ	0,057	0,083	0,12	0,10	0,088	0,14

$$\varphi = 1,6 \sqrt{t} - 0,04$$

Les équations sont les suivantes :

$$\text{LiBr} : \varphi = 2,1 \sqrt{t} - 0,15$$

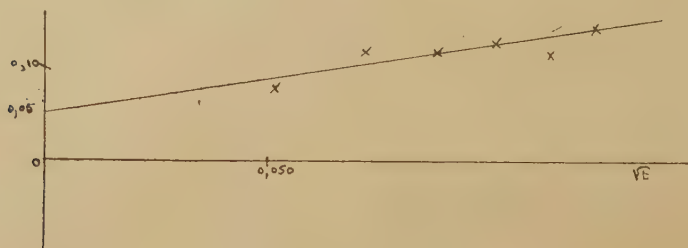
$$\text{KBr} : \varphi = 1,6 \sqrt{t} - 0,04$$

$$\text{NH}_4\text{Br} : \varphi = 2,4 \sqrt{t} - 0,10$$

$$\text{CsBr} : \varphi = 0,77 \sqrt{t} + 0,05$$

$$\text{NaBr} : \varphi = 1,6 \sqrt{t} - 0,07.$$

La variation de CsBr est représentée par le graphique 2.



Graphique 2. — CsBr.

$$\varphi = 0,77 \sqrt{i} + 0,05.$$

Iodures : Nous n'avons pu nous procurer l'iodure de lithium, les cinq autres sels ont des solubilités assez grandes ; le moins soluble est encore le sel de potassium [18,04 gr. dans 100 gr. de solvant à 25° (2)] ; aux concentrations utilisées la dissolution est pratiquement instantanée ; les mesures de densités ont été faites immédiatement, les solutions ayant tendance à jaunir au bout de 24 heures.

Voici les tableaux pour NH⁴I et RbI.

TABLEAU III^a. — NH⁴I = 144,9

$\sqrt{i}$	0,070	0,100	0,123	0,141
V	1,2626	1,2569	1,2519	1,2470
φ	0,060	0,100	0,15	0,19

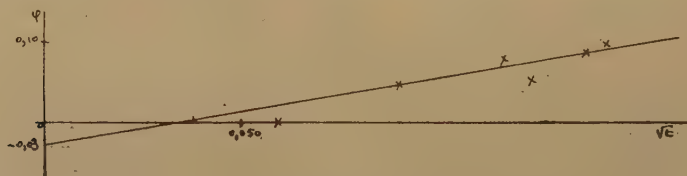
$$\varphi = 1,69 \sqrt{i} - 0,055$$

TABLEAU III^b. — RbI = 212,4

$\sqrt{i}$	0,071	0,101	0,123	0,143
V	1,2624	1,2567	1,2517	1,2454
φ	0,071	0,098	0,15	0,13

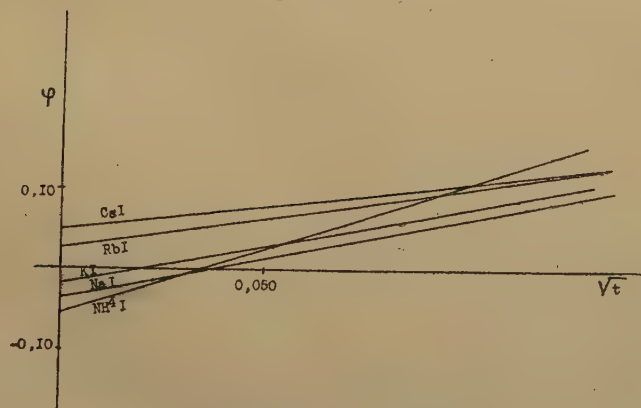
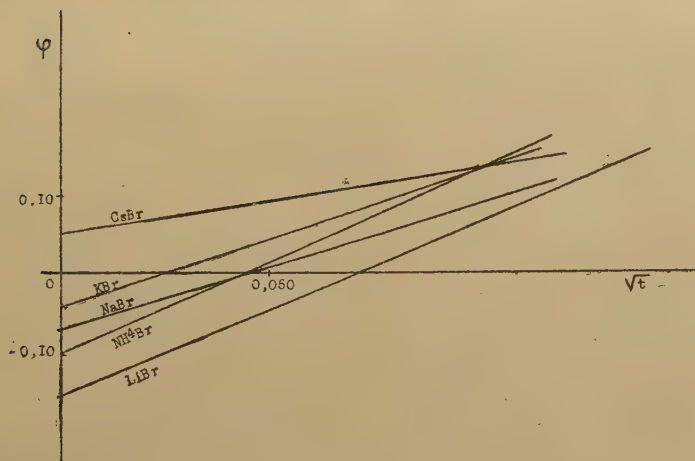
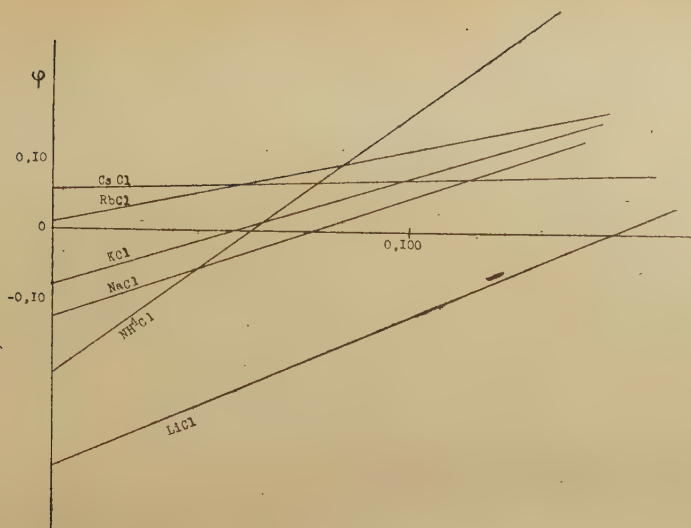
$$\varphi = 0,76 \sqrt{i} + 0,02$$

Le graphique 3 traduit les résultats relatifs à NaI.



Graphique 3. — NaI.

$$\varphi = 0,87 \sqrt{i} - 0,03.$$



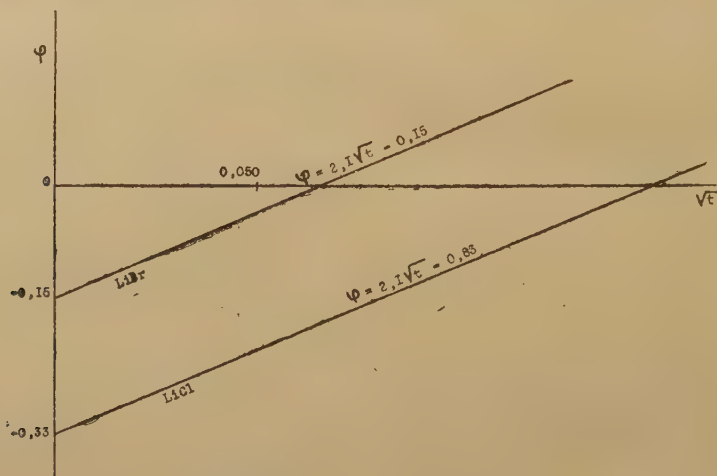
Les équations pour les cinq sels sont les suivantes :

$$[\text{NH}_4\text{I}] : \varphi = 1,69 \sqrt{t} - 0,055 \quad \text{RbI} : \varphi = 0,75 \sqrt{t} + 0,02,$$

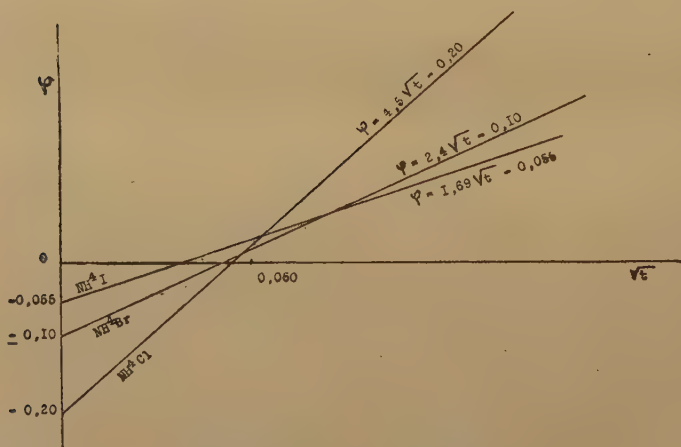
$$\text{NaI} : \varphi = 0,87 \sqrt{t} - 0,03 \quad \text{CsI} : \varphi = 0,5 \sqrt{t} + 0,05,$$

$$\text{KI} : \varphi = 0,9 \sqrt{t} - 0,015.$$

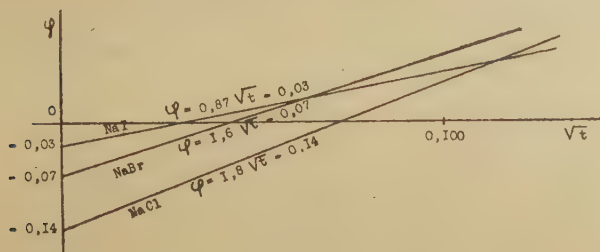
Pour faciliter les comparaisons entre les différents sels et voir l'influence de l'anion et du cation, nous avons groupé sur un même graphique d'une part tous les chlorures (graphique 4), d'une autre part tous les bromures (graphique 5), puis tous les iodures (graphique 6) ; enfin dans une autre série nous donnons ensemble les sels d'un même cation, graphiques 7, 8, 9, 10, 11, 12.



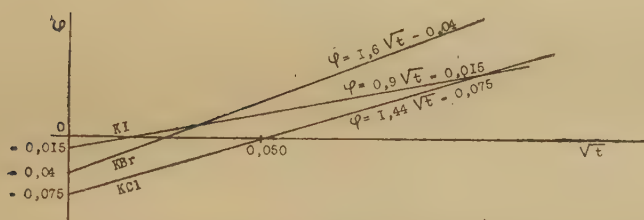
Graphique 7. — Sels de Lithium.



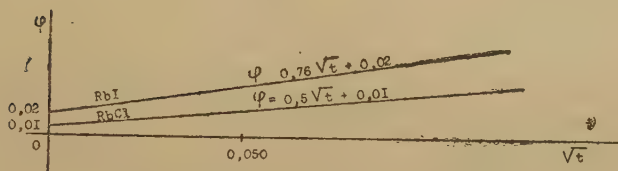
Graphique 8. — Sels d'Ammonium.



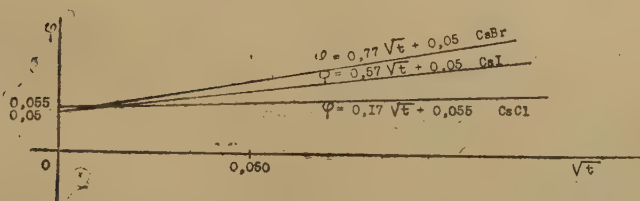
Graphique 9. — Sels de Sodium.



Graphique 10. — Sels de Potassium.



Graphique 11. — Sels de Rubidium.



Graphique 12. — Sels de Cæsium.

Il semble que de la comparaison de ces courbes on puisse conclure que, pour un même anion, la pente de la droite diminue quand on passe du lithium au cæsium, en suivant toute la série (exception faite pour l'ammonium) ; et que, pour un même cation, la pente diminue quand on passe du chlorure, au bromure, puis à l'iodure (exception faite pour le cæsium et le rubidium) ; nous verrons que la solvation des ions suit une marche analogue.

Calcul des solvations. — Calculons d'abord les volumes $\bar{v}_2$ des différents sels ; $\bar{v}_2$ exprimé en Angströms cubes pour une molécule vraie est donné par l'égalité.

$$\bar{v}_2 = \frac{\varphi_{\text{lim}} \times \text{masse moléculaire}}{0,602}.$$

TABLEAU IV

Sel	LiCl	NH ⁴ Cl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
φ_{lim}	— 0,33	— 0,20	— 0,14	— 0,075	+ 0,01	+ 0,055
$\bar{v}_2$	— 23	— 18	— 13,5	— 9,5	+ 2	+ 15,5

Sel	LiBr	NH ⁴ Br	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
φ_{lim}	— 0,15	— 0,10	— 0,07	— 0,04	»	+ 0,05
$\bar{v}_2$	— 21,5	— 16	— 12	— 8	»	+ 17,5

Sel	LiI	NH ⁴ I	NaI	KI	RbI	CsI
φ_{lim}	»	— 0,055	— 0,03	— 0,015	+ 0,02	+ 0,05
$\bar{v}_2$	»	— 13	— 7,5	— 4	+ 7	+ 21,5

Calculons les différences à cation constant et à anion constant.

$$\begin{aligned}
 \text{LiCl} - \text{LiBr} &= -1,5 & \text{NH}^4\text{Br} - \text{NH}^4\text{I} &= -3 \\
 \text{NH}^4\text{Cl} - \text{NH}^4\text{Br} &= -2 & \text{NaBr} - \text{NaI} &= -4,5 \\
 \text{NaCl} - \text{NaBr} &= -1,5 & \text{KBr} - \text{KI} &= -4 \\
 \text{KCl} - \text{KBr} &= -1,5 & \text{CsBr} - \text{CsI} &= -4 \\
 \text{CsCl} - \text{CsBr} &= -2, & & \\
 & & \text{RbCl} - \text{RbI} &= -5.
 \end{aligned}$$

Nous voyons que ces différences sont sensiblement constantes ; nous en concluons que

$$\bar{v}_{\text{Cl}^-} - \bar{v}_{\text{Br}^-} \neq -1,7$$

$$\bar{v}_{\text{Br}^-} - \bar{v}_{\text{I}^-} \neq -4.$$

$$\begin{aligned}
 \text{LiCl} - \text{NH}^4\text{Cl} &= -5 & \text{KCl} - \text{RbCl} &= -11,5 \\
 \text{LiBr} - \text{NH}^4\text{Br} &= -5,5 & \text{KI} - \text{RbI} &= -11 \\
 \text{NH}^4\text{Cl} - \text{NaCl} &= -4,5 & \text{RbCl} - \text{CsCl} &= -13,5 \\
 \text{NH}^4\text{Br} - \text{NaBr} &= -4 & \text{RbI} - \text{CsI} &= -14,5 \\
 \text{NH}^4\text{I} - \text{NaI} &= -5,5 & \text{KCl} - \text{CsCl} &= -25 \\
 & & \text{KBr} - \text{CsBr} &= -25,5 \\
 \text{NaCl} - \text{KCl} &= -4 & \text{KI} - \text{CsI} &= -25,5. \\
 \text{NaBr} - \text{KBr} &= -4 & & \\
 \text{NaI} - \text{KI} &= -3,5 & &
 \end{aligned}$$

Nous voyons que ces différences, encore, sont sensiblement constantes nous en concluons que :

$$\begin{aligned} \bar{v}_{\text{Li}^+} - \bar{v}_{\text{NH}_4^+} &\# - 4 & \bar{v}_{\text{K}^+} - \bar{v}_{\text{Rb}^+} &\# - 11 \\ \bar{v}_{\text{NH}_4^+} - \bar{v}_{\text{Na}^+} &\# - 4,5 & \bar{v}_{\text{Rb}^+} - \bar{v}_{\text{Cs}^+} &\# - 14 \\ \bar{v}_{\text{Na}^+} - \bar{v}_{\text{K}^+} &\# - 4 & \bar{v}_{\text{K}^+} - \bar{v}_{\text{Cs}^+} &\# - 25,5. \end{aligned}$$

Pour pouvoir achever nos calculs il nous faut connaître au moins une valeur absolue de $\bar{v}$; nous utiliserons l'hypothèse qui nous a déjà servi précédemment : l'ion I^- n'est pas solvaté et son volume $\bar{v}$ est égal à son volume de STOKES, c'est-à-dire à 62,6 Å³.

A partir de cette hypothèse et des volumes $\bar{v}$ des iodures, nous allons calculer les volumes $\bar{v}$ de cinq des ions, d'après la règle d'additivité

$$\begin{aligned} \bar{v}_{\text{sel}} &= \bar{v}_{\text{anion}} + \bar{v}_{\text{cation}} \\ \bar{v}_{\text{cation}} &= \bar{v}_{\text{sel}} - 62,6. \end{aligned}$$

d'où les différentes valeurs :

TABLEAU V

Ion	NH ⁴⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\bar{v}$	— 75,6	— 70,1	— 66,6	— 55,6	— 41,1

Reportant ces valeurs dans la série des chlorures, nous trouverons cinq valeurs de $\bar{v}$ de Cl^-

$$57,6 \quad 56,6 \quad 57,1 \quad 57,6 \quad 56,6.$$

dont la valeur moyenne est 57,1 ; et nous pouvons, à partir de LiCl calculer le $\bar{v}$ de Li^+ , qui est égal à — 80,1. Opérons de même pour déterminer le $\bar{v}$ de Br^- , nous avons 5 valeurs :

$$58,6 \quad 59,6 \quad 58,1 \quad 58,6 \quad 58,6.$$

dont la moyenne est 58,7.

Nous avons alors toutes les données pour calculer les solvations n d'après l'égalité déjà connue

$$v(\text{Stokes}) = 67,5 \times n + \bar{v}_2$$

les rayons et volumes de STOKES des différents ions sont donnés dans le tableau VI. Les mobilités des ions, Cs^+ et Rb^+ sont calculées d'après les conductibilités de CsCl et RbCl données par FRAZER et HARTLEY (3), respectivement égales à 113,6 et 108,6, d'où

$$u_{\text{Cs}^+} = 113,6 - 51,7 = 61,9.$$

$$u_{\text{Rb}^+} = 108,6 - 51,7 = 56,9.$$

TABLEAU VI

Ion	Li ⁺	NH ⁴⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
<i>r</i>	3,85	3,47	3,27	2,81	2,64	2,43	2,91	2,70	2,46
<i>v</i>	239,6	175,2	146,2	92,8	77,2	59,9	102,2	82,2	62,6

et les solvatations sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU VII

Cation	Li ⁺	NH ⁴⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
<i>n</i>	4,7	3,7	3,2	2,4	2,0	1,5
Anion	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻			
<i>n</i>	0,7	0,3	0	(par hypothèse)		

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les nombres que nous avons donnés pour les solvatations ne sont peut-être pas exacts en valeur absolue, si notre hypothèse $n = 0$ pour l'ion I⁻ est inexacte ; mais les différences de solvation n'en garderaient pas moins la même valeur avec une hypothèse différente, et nous voyons que, comme dans le chapitre précédent, les solvatations vont en diminuant à mesure que le rayon de l'ion sec augmente.

Comme nous l'avons déjà rappelé, le champ électrique, au voisinage immédiat de l'ion est inversement proportionnel au carré de son rayon ; ce champ est d'autant plus grand que, pour une même charge, l'ion est plus petit ; il en résulte une plus grande attraction des molécules polaires du solvant autour de l'ion. On pourrait penser que, dans nos calculs, nous avons déterminé le nombre de molécules de solvant fixées à l'ion par attraction électrostatique. Il est probable au contraire que les nombres d'hydratation obtenus, assez petits, correspondent à une hydratation plus solide, comme nous le disons encore plus loin. Cette hydratation serait de nature plutôt chimique que physique.

Nous pouvons remarquer que nous avons trouvé sensiblement les mêmes nombres de solvation que pour les mesures tirées de la littérature scientifique, cependant nous avons trouvé, par nos propres mesures, des valeurs de $\bar{v}$ plus faibles que dans ces calculs, cela tient probablement à ce que nous avons utilisé des concentrations plus faibles et que par suite, notre extrapolation à la limite pour une concentration nulle a plus de chances d'être valable.

Remarquons également que la mesure de l'hydratation de NaCl par la mé-

thode polarimétrique nous a donné des nombres considérables, atteignant le demi-millier, tandis que la méthode des densités nous a donné un nombre de quelques unités ; il est probable que l'on ne mesure pas alors la même solvation : au delà des quelques molécules de solvant fixées à l'ion par combinaison chimique ou par une attraction électrostatique, produisant autour de celui-ci une condensation très grande qui modifie la densité de la solution, il peut y avoir des molécules plus ou moins lointaines, qui s'orientent cependant, qui se remplacent les unes les autres, et dont l'orientation autour de l'ion ne produit pas de condensation et par suite n'affecte pas la densité ; mais ces molécules orientées peuvent avoir une influence sur les phénomènes optiques : pouvoir rotatoire, absorption dans l'ultra-violet.

Rappelons que la solvation est influencée par la constante diélectrique D du solvant, sans qu'on ait pu préciser exactement la valeur de cette influence.

On trouverait peut-être quelques renseignements supplémentaires en étudiant la variation de l'hydratation avec la température. M. DARMOIS (4) a étudié cette variation pour le cas de l'absorption de Cl^- et montré que l'augmentation de l'absorption avec T tient certainement à ce que D diminue quand T augmente. Ici, la plus grande partie des molécules intéressées par l'absorption sont éloignées de l'ion, la saturation diélectrique n'est pas atteinte et D doit avoir une valeur normale.

Mais on peut penser également que la constante diélectrique D ne joue qu'un rôle insignifiant dans le cas de nos mesures : en effet si les molécules de solvant « annexées » sont placées tout à fait contre l'ion, il n'y a pas entre eux de solvant et D ne doit pas intervenir dans le calcul des forces.

Si alors on compare l'acétone de formule $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ à l'acétophénone de formule $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$ qui doivent toutes deux leur moment polaire au groupe cétonique $\text{C} = \text{O}$, on voit que celui-ci est en quelque sorte dissimulé dans l'acétophénone par le voisinage du gros radical phényle C_6H_5 et qu'ainsi la molécule a plus de difficulté à s'orienter dans le champ créé par l'ion ; il s'agirait, en somme, d'une sorte « d'empêchement stérique » ; les deux raisons invoquées expliqueraient que la solvation dans l'acétophénone soit plus faible que dans les autres solvants.

Nous n'avons pas étendu nos recherches à d'autres sels que les alcalins ; il y aurait évidemment intérêt à employer, non seulement des liquides à constantes diélectriques assez diverses, mais aussi à y dissoudre des sels à ions polyvalents.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHAPPUIS. — *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures*, 1907, 13.D.40.
- (2) TURNER et BISSETT. — *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1904.
- (3) FRAZER et HARTLEY. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1925, 109, 351.
- (4) DARMOIS (E.). — Travaux non publiés.

RENSEIGNEMENTS COMPLÉMENTAIRES

Nous donnons dans ce chapitre les résultats numériques et les précisions qui n'ont pu trouver place dans les chapitres précédents.

Étude de la solvation dans certains solvants organiques.

Solvant : *Alcool méthylique.*

TABLEAU II^b. — LiCl = 42,4 $d_4^{25} = 0,7875$

$\sqrt{t}$	0,226	0,307	0,362	0,418
V	1,2126	1,1690	1,1322	1,0885
φ	0,152	0,199	0,220	0,233

$$\varphi = 0,5 \sqrt{t} + 0,039$$

TABLEAU II^c. — NH₄Cl = 53,5 $d_4^{25} = 0,78641$

$\sqrt{t}$	0,086	0,164	0,170	0,175	0,185
V	1,2643	1,2469	1,2459	1,2438	1,2404
φ	0,284	0,359	0,362	0,368	0,360

$$\varphi = 0,94 \sqrt{t} + 0,20$$

TABLEAU II^b. — NaBr = 102,9

$\sqrt{t}$	0,181	0,251	0,271	0,309
V	1,2319	1,1967	1,1835	1,1568
φ	0,058	0,089	0,057	0,055

$$\varphi = 0 \sqrt{t} + 0,06$$

(Voir le tableau de KI, p. 24).

Solvant : *Alcool éthylique.*

TABLEAU VI^c. — HCl = 36,46.

$\sqrt{t}$	0,118	0,135	0,151	0,165	0,213	0,295	0,357	0,409
V	1,2580	1,2533	1,2488	1,2442	1,2273	1,1913	1,1603	1,1324
φ	0,131	0,158	0,180	0,191	0,250	0,330	0,383	0,431

$$\varphi = \sqrt{t} + 0,03$$

TABLEAU VI^a. — LiCl = 42,4.

$\sqrt{t}$	0,164	0,229	0,277	0,317	0,165	0,226	0,277	0,314	0,380
V	1,2390	1,2120	1,1888	1,1624	1,2405	1,2142	1,1881	1,1665	1,1253
φ	0,127	0,172	0,221	0,318	0,065	0,118	0,161	0,191	0,245

$$\varphi = 0,83 \sqrt{t} - 0,07$$

$$\varphi = 0,83 \sqrt{t} - 0,01$$

TABLEAU VI^b. — NaI = 149,9.

$\sqrt{t}$	0,097	0,137	0,192	0,233	0,268	0,366	0,415	0,469	0,525
V	1,2628	1,2522	1,2320	1,2124	1,1942	1,1223	1,0822	1,0341	0,9794
φ	0,116	0,128	0,143	0,149	0,163	0,145	0,164	0,184	0,205

$$\varphi = 0,17 \sqrt{t} + 0,11$$

(Voir les tableaux de HBr et LiI, p. 25).

Solvant : *Acétone*.

TABLEAU IX^a. — KI = 165.

$\sqrt{t}$	0,043	0,066	0,098	0,105
V	1,2695	1,2668	1,2616	1,2555
φ	0	0,023	0,035	0,018

$$\varphi = 0,64 \sqrt{t} - 0,03$$

TABLEAU IX^b. — NaI = 149,9.

$\sqrt{t}$	0,342	0,415	0,473	0,534	0,542
V	1,1311	1,0683	1,0132	0,9416	0,9372
φ	0,084	0,098	0,120	0,117	0,137

$$\varphi = 0,30 \sqrt{t} - 0,02$$

Solvant : *Acétophénone*.

TABLEAU XI^a. — LiBr = 86,8.

$\sqrt{t}$	0,0238	0,0436	0,0451	0,0556	0,0712
V	0,976275	0,97524	0,97504	0,97418	0,97268
φ	0,103	0,175	0,128	0,138	0,170

$$\varphi = 1,4 \sqrt{t} + 0,07$$

TABLEAU XI^b. — NaI = 149,9.

$\sqrt{t}$	0,0299	0,0320	0,0482	0,0492	0,0565	0,0647	0,0683
V	0,97600	0,97590	0,97485	0,97474	0,97418	0,97332	0,97297
φ	0,118	0,129	0,152	0,136	0,166	0,154	0,164

$$\varphi = 0,56 \sqrt{t} + 0,10$$

TABLEAU XI^c. — KI = 166.

$\sqrt{i}$	0,0265	0,0303	0,0325
$\frac{\sqrt{i}}{V}$	0,97618	0,97600	0,97590
φ	0,136	0,137	0,156

$$\varphi = 0,03 \sqrt{i} + 0,13$$

Mesures des densités des solutions dans l'alcool méthylique.

Nous avons dit plus haut comment étaient préparées les solutions, et que les densités étaient mesurées par la méthode pycnométrique simple ; les pycnomètres ont été construits par M. GSCHWEND, souffleur de verre du laboratoire.

Thermostat. — Une fois rempli, le pycnomètre était introduit dans un thermostat réglé à $25^{\circ} \pm 0^{\circ}02$; ce thermostat était constitué par un récipient métallique contenant environ 4 litres d'eau, calorifugé par une enveloppe de carton et de sciure de bois ; le chauffage était réalisé par un fil RNC₂ des Aciéries d'Imphy ; nous avons pris 1 m. de ce fil de 0,1 mm. de diamètre, ce qui donne à 650° , température de chauffe du fil, une résistance de 153 ohms, d'où une puissance de

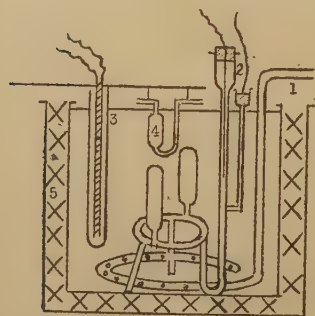


Fig. 3

1. tube d'arrivée de l'air comprimé.
2. régulateur à toluène.
3. spirale RNC dans un tube de quartz.
4. pycnomètre.
5. enveloppe isolante de sciure de bois.

$$P = \frac{V^2}{R} = \frac{12100}{153} = 79 \text{ watts ;}$$

ce fil était enroulé en spirale sur un tube creux de silice, le fil et son support étant placés dans un tube à essais en quartz transparent, de 20 cm. de longueur sur 20 mm. de diamètre ; ce chauffage avait un peu d'inertie, mais les écarts maxima de température ne dépassaient pas 1/20 de degré, c'est-à-dire que la température du thermostat était $25^{\circ} \pm 0^{\circ}025$.

Le réglage du chauffage était obtenu automatiquement par un régulateur à toluène à deux boules ; l'homogénéité de la température était obtenue par une agitation par l'air comprimé.

Le pycnomètre, accroché par de petits supports plongeait dans l'eau jusqu'à la ligne xx' , le reste émergeait dans l'air ; il en résultait une légère erreur systématique sur la valeur de la densité ; cette erreur était faible, car le volume émergé était petit et au voisinage immédiat de la masse d'eau à 25° , la température n'est pas très inférieure à cette valeur ; de plus cette erreur étant systématique, elle se retrouve dans toutes les déterminations et en particulier dans celle de l'alcool pur et comme la méthode utilise la différence des densités ou ce qui revient au même, des volumes spécifiques de l'alcool d'une part et des solutions d'autre part, cette erreur systématique a une influence négligeable sur les résultats.

Conduite des opérations. — Toute la verrerie, ballons servant à faire les solutions et pycnomètres, est lavée au mélange sulfochromique très chaud, puis rincée à l'eau distillée et deux fois à l'eau bidistillée. Les ballons sont mis à sécher sur un séchoir ordinaire et, avant usage, ils sont portés quelques minutes dans la flamme tout juste non éclairante d'un bec Bunsen ; ils sont utilisés lorsqu'ils ont repris la température ambiante. Les pycnomètres sont séchés par le passage d'un courant d'air comprimé filtré au travers d'un tampon de coton de verre et desséché par le passage au travers d'une petite colonne de chlorure de calcium ; le séchage total nécessite environ 2 heures.

Pour s'assurer que le séchage est total, le pycnomètre est toujours pesé à vide ; la constance de son poids est le signe de la perfection du séchage ; et avant de faire cette pesée le pycnomètre est plongé dans l'eau du thermostat, puis essuyé au papier joseph ; ainsi l'état extérieur du pycnomètre vide est le même que celui du pycnomètre plein ayant séjourné dans le thermostat. Chaque solution a été pesée deux fois en opérant de la manière suivante : un premier remplissage, une première pesée, puis, sans vider le pycnomètre, complément du remplissage, nouveau séjour dans le thermostat, nouvelle pesée.

Pesées. — La balance utilisée donnait le 1/10 de milligramme ; nous avons fait subir, à toutes les pesées, la correction de poussée ; on sait que si le poids indiqué par la double pesée est m , le poids réel, ramené au vide, est

$$P = p \left[1 - \frac{\delta}{d} + \frac{\delta}{D} \right]$$

ou δ est le poids spécifique de 1 cm³ d'air, 0 gr. 0013, d la densité du métal des masses marquées, donc 8,50, et D la densité du corps pesé.

Pour les masses de sel mises en jeu cette correction est insignifiante, mais pour le tarage des pycnomètres, on a :

$$P = p \left(1 - \frac{0,0013}{8,50} + \frac{0,0013}{1} \right) = 1,00115$$

et pour l'alcool et les solutions alcooliques

$$P = p \left(1 - \frac{0,0013}{8,50} + \frac{0,0013}{0,788} \right) = 1,0015$$

on trouve donc ainsi des corrections de l'ordre de 2 cgr. pour la masse de liquide.

Précision des mesures. — Plaçons-nous, pour faire cette étude, dans un cas moyen, celui où la masse de sel introduite est de l'ordre de 0,100 gr.

1) Précision sur le titre : chaque pesée comporte une erreur absolue de 0,1 mmgr. ; or $t = \frac{p}{P + p}$ en désignant par p la masse de sel et par P celle de l'alcool ;

donc
$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta(P + p)}{P + p}$$

p étant petit devant P , le premier terme est beaucoup plus grand que le second, et nous avons pris

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{0,2}{100} = \frac{1}{500}$$

l'erreur absolue sur le titre qui est alors environ 0,0050 (la masse $P + p$ étant voisine de 20 gr.) vaut 0,00001 gr. nous avons exprimé les titres avec cinq chiffres décimaux, le dernier n'étant pas tout à fait sûr. L'erreur relative sur $\sqrt{t}$ est $\frac{1}{1000}$. $\sqrt{t}$ vaut environ 0,070, l'erreur absolue est donc 0,0007, nous avons exprimé $\sqrt{t}$ avec 3 chiffres décimaux, qui sont exacts.

2) Précision sur le tarage : les erreurs tiennent au remplissage, à la température et aux pesées :

$$\Delta P = \Delta r + \Delta t + \Delta p$$

en désignant ainsi les différentes erreurs absolues.

On peut apprécier la coïncidence du ménisque avec le trait b au quart de millimètre près, d'où :

$$\Delta r = 0,25 \text{ mmgr.}$$

Nous avons vu que la température du thermostat est 25° à $1/40$ de degré près, or (¹)

$$d_{25,1} = 0,99704 \quad \text{et} \quad d_{24,9} = 0,99709$$

d'où une erreur sur la densité qui vaut sensiblement

$$\frac{0,00005}{8} \neq 6 \times 10^{-6}$$

et comme le volume du pycnomètre est d'environ 18 cm^3 cela donne pour Δt la valeur $\Delta t = 0,000006 \times 18 = 0,000011 \text{ gr.}$ ou $0,011 \text{ mgr.}$

L'erreur sur chaque pesée étant $0,1 \text{ mmgr.}$ $\Delta p = 0,2 \text{ mgr.}$, d'où

$$\Delta P = 0,25 + 0,011 + 0,2 = 0,56 \text{ mmgr.}$$

L'erreur relative sur le tarage est donc :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{0,56}{18000} \neq \frac{1}{30000} = \frac{\Delta V_1}{V_1}$$

$$\Delta V_1 = 18 \times \frac{1}{30000} = 0,0006 \text{ cm}^3.$$

Les volumes des pycnomètres sont connus très sensiblement au $1/2 \text{ mm}^3$ près ; nous les avons pris en cm^3 avec trois décimales ; nous nous sommes servis de 10 pycnomètres dont les volumes sont respectivement (en cm^3) : 17,937 ; 17,564 ; 18,690 ; 16,695 ; 18,300 ; 19,078 ; 14,809 ; 17,018 ; 17,866 ; 17,140.

3) Précision sur le volume spécifique de l'alcool ou d'une solution

$$v = \frac{P}{V_1} \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V_1}{V_1}$$

en désignant par P le poids d'alcool ou de solution et par V_1 le volume du pycnomètre.

On a, de même que plus haut

$$\Delta P = \Delta r + \Delta t + \Delta p$$

la densité de l'alcool étant voisine de 0,8

$$\Delta r = 0,25 \times 0,8 = 0,2 \text{ mgr.}$$

D'après la formule (2)

$$d_4^t = 0,80999 - 0,0009253t - 0,00000041t^2$$

une variation de température de 0°025 entraîne une variation absolue de densité de 0,000023, d'où

$$\Delta t = 0,000023 \times 18 = 0,00041 = 0,4 \text{ mgr.}$$

D'où

$$\Delta P = 0,2 + 0,4 + 0,2 = 0,8 \text{ mgr.}$$

P vaut $18 \times 0,8 = 14,400 \text{ gr.}$, donc

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0,8}{14400} + \frac{1}{30000} \neq \frac{1}{11000}$$

et comme V est au voisinage de 1,25 l'erreur absolue vaut

$$\Delta V = 1,25 \times \frac{1}{11000} \neq 0,0001 \text{ cm}^3.$$

Le 4^e chiffre décimal n'est pas connu exactement ; nous avons dans tous nos calculs donné les volumes spécifiques avec quatre chiffres décimaux, le dernier n'étant pas certain.

4) Précision sur $\varphi = \frac{V - V_1(1 - t)}{t}$: l'erreur sur t étant faible devant l'erreur commise sur le numérateur, nous la négligeons

$$\frac{\Delta \varphi}{\varphi} = \frac{\Delta[V - V_1(1 - t)]}{V - V_1(1 - t)} \quad \Delta[V - V_1(1 - t)] = \Delta V + \Delta V_1(1 - t)$$

$$\frac{\Delta[V_1(1 - t)]}{V_1(1 - t)} = \frac{\Delta V_1}{V_1} + \frac{\Delta(1 - t)}{1 - t}.$$

$\Delta(1 - t) = \Delta t$ et $(1 - t)$ est très peu différent de 1, d'où

$$\frac{\Delta[V_1(1 - t)]}{V_1(1 - t)} = \frac{1}{11000} + \frac{1}{100000} \neq \frac{1}{11000}$$

et puisque $V_1(1 - t) = 1,25$

$$\Delta[V_1(1 - t)] \neq 0,0001 \text{ cm}^3$$

l'erreur porte donc aussi sur la quatrième décimale.

Il en résulte donc que

$$\Delta[V - V_1(1 - t)] = 0,0001 + 0,0001 = 0,0002.$$

Les valeurs trouvées pour $V - V_1(1 - t)$ se situant le plus généralement

aux environs de 0,0020, elles sont comprises, en valeur absolue, entre 0 et 0,0080 ; l'erreur relative moyenne sur φ est donc :

$$\frac{0,0002}{0,0020} = \frac{1}{10},$$

nous avons calculé φ avec deux chiffres significatifs, le second n'étant pas toujours certain.

Nous allons donner les tableaux de valeurs que n'ont pas été donnés précédemment.

Chlorures.

TABLEAU I^c. — LiCl = 42,4.

$\sqrt{t}$	0,122	0,143	0,171	0,196	0,209	0,240
V	1,2485	1,2430	1,2325	1,2230	1,2169	1,2041
φ	0,073	0,010	0,031	0,085	0,089	0,14

$$\varphi = 2,1 \sqrt{t} - 0,33$$

TABLEAU I^d. — NH⁴Cl = 53,5.

$\sqrt{t}$	0,071	0,100	0,123	0,140
V	1,2627	1,2584	1,2551	1,2518
φ	0,12	0,25	0,37	0,42

$$\varphi = 4,5 \sqrt{t} - 0,20$$

TABLEAU I^e. — KCl = 74,5.

$\sqrt{t}$	0,035	0,039	0,051	0,059	0,060	0,067
V	1,2670	1,2666	1,2654	1,2641	1,2642	1,2631
φ	0	0,066	0	0,029	0,028	0,023

$$\varphi = 1,44 \sqrt{t} - 0,075$$

TABLEAU I^f. — RbCl = 120,9.

$\sqrt{t}$	0,051	0,071	0,077	0,087	0,099	0,101
V	1,2653	1,2622	1,2615	1,2593	1,2570	1,2564
φ	0	0	0,051	0,052	0,082	0,059

$$\varphi = 0,5 \sqrt{t} + 0,01$$

(Voir les tableaux de NaCl et CsCl, p. 32 et 33.)

Bromures.

TABLEAU II^c. — NH⁴Br = 98,0.

$\sqrt{t}$	0,071	0,100	0,122	0,141
V	1,2625	1,2570	1,2528	1,2479
φ	0,059	0,12	0,21	0,23

$$\varphi = 2,4 \sqrt{t} - 0,10$$

TABLEAU II^d. — NaBr = 102,9.

$\sqrt{t}$	0,071	0,093	0,101	0,107	0,119	0,130
V	1,2624	1,2582	1,2562	1,2553	1,2523	1,2495
φ	0,040	0,058	0,058	0,10	0,13	0,14

$$\varphi = 1,6\sqrt{t} - 0,07$$

TABLEAU II^e. — CsBr = 212,8.

$\sqrt{t}$	0,051	0,071	0,087	0,100	0,112	0,122
V	1,2656	1,2627	1,2600	1,2572	1,2541	1,2518
φ	0,078	0,12	0,12	0,13	0,12	0,15

$$\varphi = 0,77\sqrt{t} + 0,05$$

Voir les tableaux de LiBr et KBr, p. 33 et 34.

Iodures.

TABLEAU III^e. — NaI = 149,9.

$\sqrt{t}$	0,059	0,090	0,116	0,123	0,137	0,142
V	1,2642	1,2587	1,2526	1,2503	1,2463	1,2451
φ	0	0,049	0,082	0,053	0,090	0,10

$$\varphi = 0,87\sqrt{t} - 0,03$$

KI = 166

$\sqrt{t}$	0,072	0,160	0,101	0,123	0,141	0,142
V	1,2622	1,2566	1,2562	1,2512	1,2460	1,2455
φ	0,038	0,100	0,101	0,123	0,141	0,142

$$\varphi = 0,9\sqrt{t} - 0,015$$

CsI = 259,8.

$\sqrt{t}$	0,090	0,100	0,115	0,122	0,135	0,142
V	1,2593	1,2570	1,2533	1,2509	1,2478	1,2452
φ	0,12	0,11	0,12	0,090	0,13	0,10

$$\varphi = 0,5\sqrt{t} + 0,05.$$

Voir les tableaux de NH₄I et RbI, p. 34.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHAPPUIS. — *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures*, 1907, 13.D.40.
- (2) KLASON et NORLIN, HERZ et MARTIN. — *Z. für anorg. Chem.*, 1924, 132, 41.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LE DIAMAGNÉTISME DES IONS SIMPLES
EN SOLUTION

VU ET APPROUVÉ

Paris, le 11 Avril 1944

Le Doyen de la Faculté des Sciences

PAUL MONTEL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris

GILBERT GIDEL

SAINT-AMAND (CHER), FRANCE. — IMPRIMERIE BUSSIÈRE. — 24-9-1946

Dépôt légal : 3^e trimestre 1946.

N° d'impression : 367.

